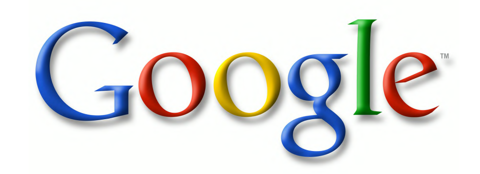
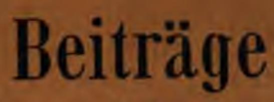




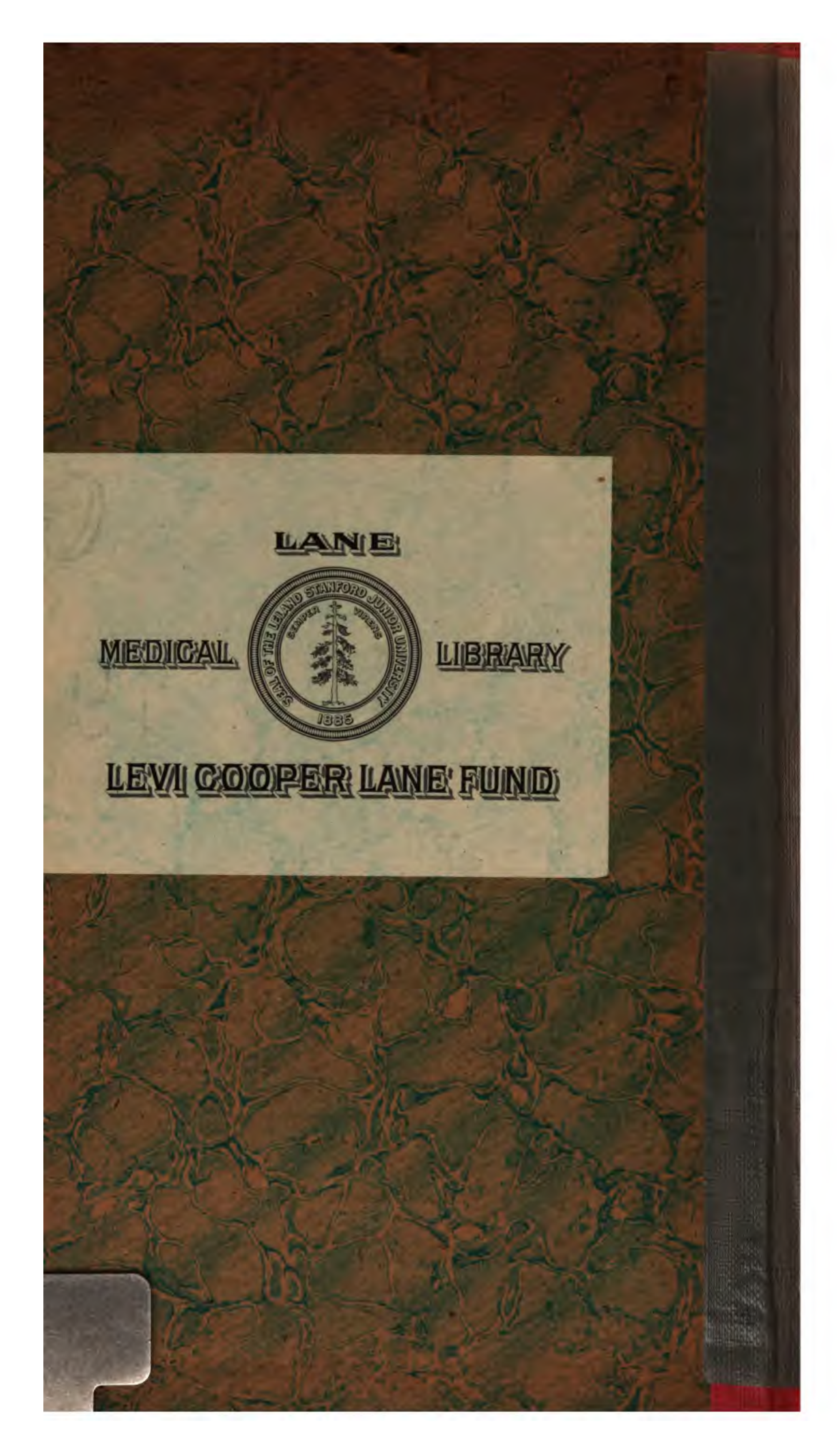
Beiträge
zur
Allgemeinen Kolloidchemie

Von

DR. B. SZILARD, PARIS

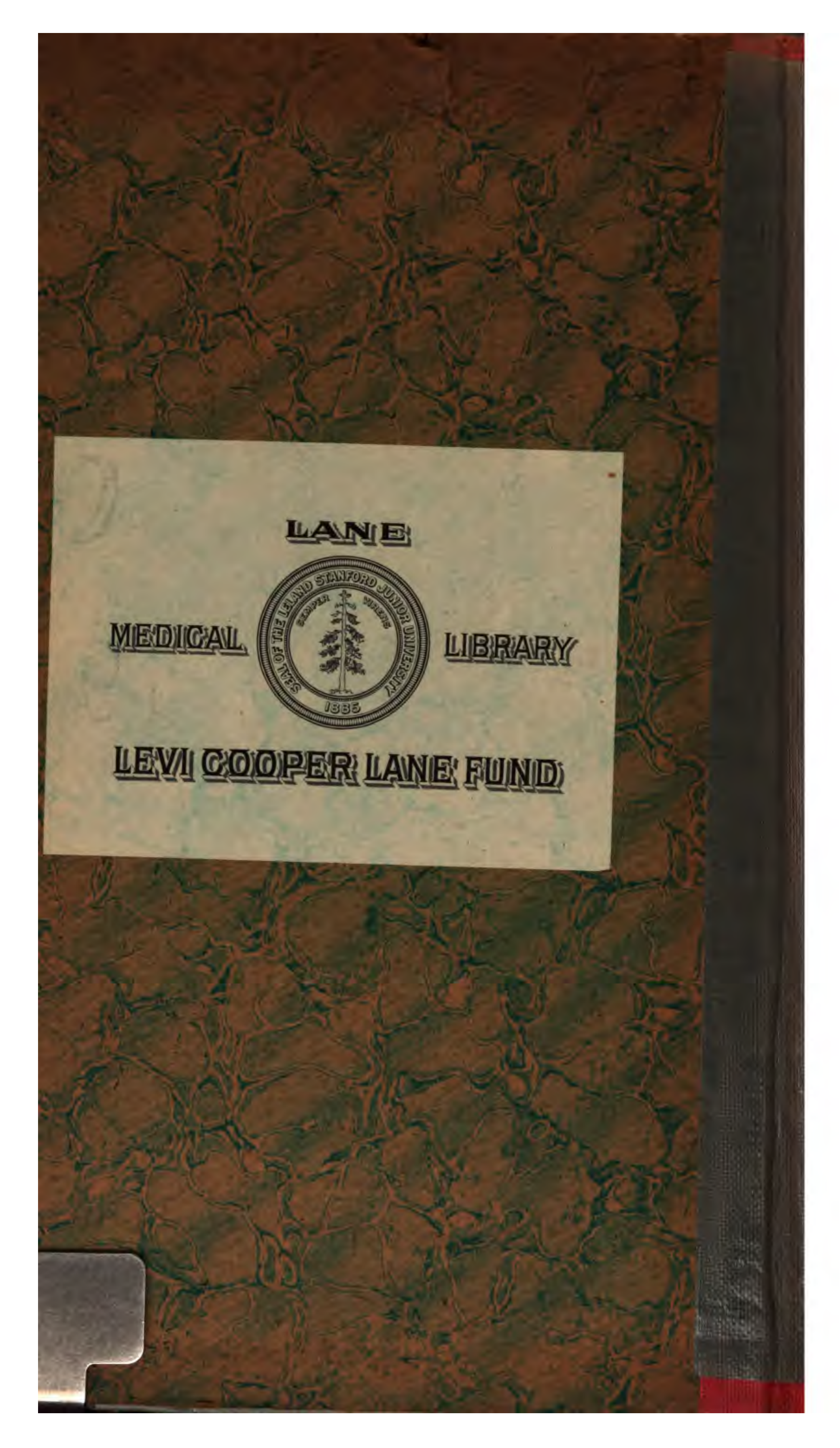


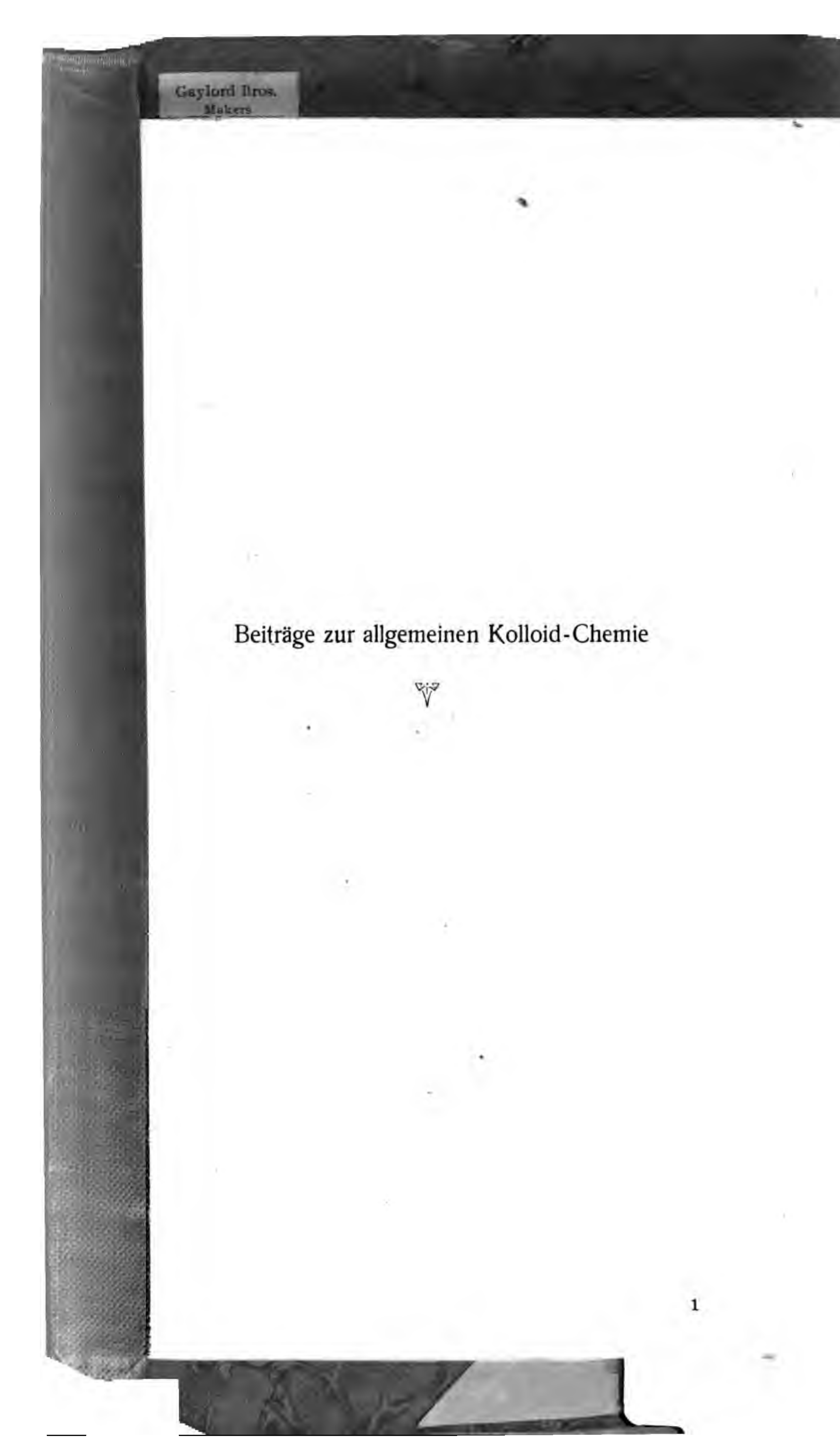
DRESDEN 1908
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF


LANE
MEDICAL
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885
LIBRARY
LEVI COOPER LANE FUND

Beiträge zur allgemeinen Kolloid-Chemie

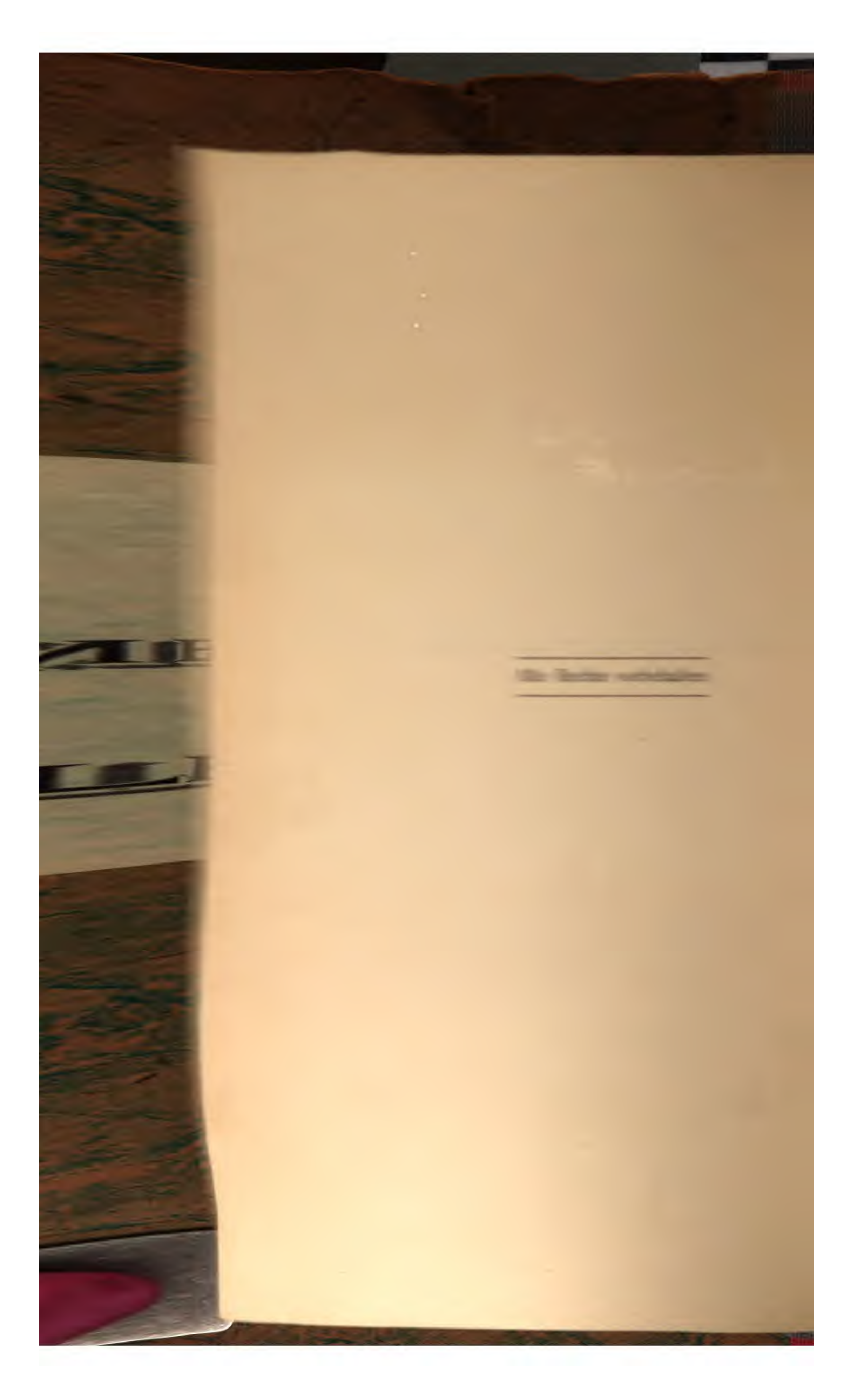



LANE
MEDICAL
SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885
LIBRARY
LEVI COOPER LANE FUND



Beiträge zur allgemeinen Kolloid-Chemie

1



Beiträge
zur
Allgemeinen Kolloidchemie

Von

DR. B. SZILARD, PARIS



DRESDEN 1908
VERLAG von THEODOR STEINKOPFF

INHALT

Vorwort

Infolge der gemeinschaftlichen Entwicklung der Chemie und der Physik wurde eine ganze Reihe von Erscheinungen bekannt, für die weder nach rein chemischen, noch nach rein physikalischen Prinzipien eine Erklärung zu geben war. Die Physik und die Chemie stellten sich somit nach und nach in den Dienst eines einzigen bestimmten Zieles. Das Bestreben, Grenzen festzustellen, innerhalb derer die einzelnen Wissenschaftsdisziplinen die Lösung der verschiedenen Probleme in Angriff zu nehmen haben, wurde völlig ausgeschaltet. Das Ziel beider Wissenschaften besteht einzig und allein darin, mit allen Mitteln zur Erweiterung unserer Erkenntnis beizutragen. Nur eine derartige von Dogmen freie Forschung kann wirklich fruchtbar und erfolgreich sein. Neue Erscheinungen lassen sich nur dann in ihrer ganzen Wahrheit erfassen, wenn wir sie nicht mit aller Gewalt in den Kreis unserer bisherigen Kenntnisse hineinzwingen wollen.

Wir können mit großer Sicherheit annehmen, daß sowohl die Zahl als auch die Wichtigkeit der noch unbekannten Erscheinungen viel bedeutender ist als die der bekannten. Wie dürften wir also vermuten, das all' diese unbekannten Phänomene denselben, bisher vielleicht nur oberflächlich erforschten Naturgesetzen unterworfen seien, die wir heutzutage als allerhöchste Prinzipien aufstellen?

Mögen diese Prinzipien auch falsch sein — die experimentellen Tatsachen bleiben unberührt. Wir dürfen also nicht voreilig ein Prinzip verallgemeinern und glauben, daß

es die ganze Erscheinungswelt — wenn auch nur lose — umfasse. Genau so wie die frühzeitig und richtig erkannten Analogien nützlich sein können — in demselben Maße ist eine schädliche Wirkung festzustellen, wenn ein Phänomen unter ein Prinzip geordnet wird, unter das es in Wirklichkeit nicht gehört.

Die Naturerscheinungen werden von einer so einheitlichen Kraft geleitet, daß es nichts leichteres gibt, als Analogien zwischen den einzelnen Phänomenen ausfindig zu machen. Diese gehen andererseits in solch hohem Grade auseinander, jedes ist derart eine Funktion eines anderen, daß die eigentliche Triebfeder sehr leicht zu verkennen und mit einer Ursache zu verwechseln ist, welche die Erscheinung nur beeinflußt, ohne sie zu beherrschen.

Die elementaren Eigenschaften der Körper kann man eigentlich nicht an irgend eine Form derselben binden. Doch ist diese Form in den einzelnen Fällen mit dem Körper derart verknüpft, daß jene von diesem selbst durch weitgehendste Abstraktion nicht zu trennen ist, falls wir mit derselben nicht auch auf die materiellen Eigenschaften verzichten wollen. Demzufolge hat der Körper fast in all' seinen Zuständen seine charakteristischen Fähigkeiten, welche für diesen Zustand, wie auch für den Körper selbst, bestimmend sind.

Diese Eigenschaften sind wieder unserem Gesichtspunkte gemäß zu ordnen. Wenn wir uns also mit den äußeren, inneren oder innerlichsten Eigenschaften des Körpers beschäftigen und unser Gesichtspunkt genügend scharf gewahrt bleibt, so werden wir diejenigen, die nicht ausgesprochenermaßen zusammengehören, nicht ins Auge fassen; ebensowenig jene, welche, von unserem Gesichtspunkte aus gesehen, einander nicht beeinflussen können.

Keinesfalls dürfen wir die eigentlichen Eigenschaften des Stoffes mit den bei anderen Zuständen feststellbaren Fähigkeiten derselben Materie, mit anderen Worten die stofflichen Eigenschaften mit den körperlichen verwechseln.

All diese Begriffsbestimmungen sind auf philosophischem Wege leicht festzustellen, doch in der Praxis schwer durch-

zuführen. Zur Demonstration dieser Schwierigkeit ist kaum ein besseres Beispiel zu finden, als gerade das der Kolloide. Bei diesem Zustande der Körper sind nämlich die stofflichen Eigenschaften mit den an einen bestimmten Zustand geknüpften Fähigkeiten derart vermischt, daß ihre theoretische Isolierung sehr schwer ist. Diese Schwierigkeit wird noch dadurch gesteigert, daß die meisten Forscher, die sich mit diesem Zustande der Körper beschäftigten, die mit dem Kolloidzustand verknüpften Erscheinungen für viel einfacher halten, als sie wirklich sind, und deshalb das Phänomen des Kolloidzustandes dem System der bisher bekannten Körperzustände einverleiben wollen. Natürlich gelang dies nie vollkommen. Und eben weil die Schwierigkeiten des Einordnens fortwährend sehr auffallende waren, mußten sie die Forscher natürlicherweise zu neuen Untersuchungen bewegen.

Das Ziel blieb aber fast in sämtlichen Fällen entweder die Systematisierung oder andererseits die Produktion neuer Körper in demselben Zustande. Je mehr das letztere Bestreben Erfolg hatte, das heißt, je mehr Stoffe in kolloidem Zustande hergestellt wurden, um so mehr mißlang die Systematisierung; zum Teil vielleicht wegen der ungünstig gewählten Gesichtspunkte, vor allem aber weil die Erscheinungen ungewöhnlich und von allen anderen abweichend waren.

Ein allgemeines System zu geben, ist vorläufig sehr schwer, und überhaupt wäre das direkte Ziel meiner Ansicht nach eher die induktive Feststellung der Ausgangspunkte dieses Systems und deren experimentelle Weiterentwicklung, als das Schaffen solcher Prinzipien und Gesetze, welche bei dem heutigen Zustande der Wissenschaft vielleicht berechtigt scheinen, aber vor der künftigen Erkenntnis nicht mehr bestehen können.

Meine jedenfalls sehr schwachen Erfolge, die ich in diesem bescheidenen Werke aufweisen kann, werde ich wenigstens mit möglichster Gründlichkeit darzustellen bestrebt sein, dabei Experimente und Theorie nach Möglichkeit

verbinden, so daß sie, falls die vermuteten Beziehungen tatsächlich bestehen, sich gegenseitig so gut als möglich zu unterstützen vermögen. Andererseits aber wird, wenn meine Annahmen unrichtig sind, die Aufmerksamkeit anderer Forscher schneller auf die etwaigen Irrtümer gelenkt und deren Richtigstellung eher bewirkt werden können.

Ich bemerke, daß ich kein System ausbauen will, sondern vielmehr dessen induktiv erreichte Fundamente geben möchte. Bei Berücksichtigung dieses Bestrebens wird es vielleicht nicht auffallen, daß einige Probleme, deren Lösung noch nicht gelang, beiseite gelassen wurden, und daß ferner jene Probleme, welche ich mehr oder weniger erklären zu können glaube, in einem verhältnismäßig vielleicht zu groß erscheinenden Umfange behandelt werden.

Paris, 1908. B. Szilard.

1. Einleitung.

Die zuerst bekanntgewordenen Beispiele kolloider Körper sind die eiweißartigen Stoffe des tiersichen Organismus. Seit ihrer Entdeckung eröffnete sich eine mächtige und weite Perspektive zur Untersuchung derartiger Stoffe, und es schien, daß die Eigenschaften der anorganischen Kolloide, welche stofflich von den ersteren völlig abweichen, zur Erklärung der Erscheinungen geeignet sein würden, die man an den organischen Stoffen dieser Art festgestellt hatte, und deren Untersuchung an tierischen Stoffen vollständig unbekannter Zusammensetzung unmöglich war.

Die diesbezüglichen Forschungen, die zwar unsere Kenntnisse in anderen Richtungen bedeutend erweiterten, führten aber kaum zu einer eigentlichen Aufklärung. Die erreichten Erfolge schienen eher die Tatsache zu beweisen, daß die großen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung eher das Auffinden naher Beziehungen im kolloiden Zustande ausschließen, als daß diese ähnlichen Zustände eine Verwandtschaft in der Struktur der Körper erkennen lassen.

Und da in der Tat, wie wir sehen werden, jeder Körper unter geeigneten Umständen in diesem Zustande zu erscheinen vermag, kann die Tatsache, daß zwei oder mehrere Körper sich in ähnlichem kolloiden Zustande befinden, in bezug auf ihre stoffliche Konstitution überhaupt keine Aufklärung bringen.

Die Forschung entwickelt sich fortwährend insbesondere in zwei auf entsprechenden Prinzipien fußenden Richtungen. Die Anhänger des einen Prinzips, eine vorwiegend aus Chemikern bestehende Gruppe, die meistens die tierischen Eiweißstoffe als typisch für die Zusammensetzung der lebenden Substanz ansahen, bestrebten sich, einen Stoff herzustellen, welcher zwar anorganisch

sein, dabei aber die bestimmten Eigenschaften der physiologisch charakteristischen Eiweißstoffe besitzen sollte.

Die zumeist durch Physiologen gepflegte andere Richtung versuchte dagegen die Lösung auf dem entgegengesetzten Wege. Sie strebte die Isolierung eines einfachen tierischen Eiweißstoffes an, welcher den schon besser bekannten Gesetzen folgen sollte, denen die bereits näher erforschten anorganischen Kolloide unterworfen sind.

Das Problem wurde aber für beide Richtungen allmählich schwieriger. Einerseits fing in demselben Grade, in dem die Erkenntnis der Eigenschaften der Eiweißstoffe im kolloiden Zustande immer klarer wurde, der mögliche Zusammenhang zwischen ihren Eigenschaften und ihrer chemischen Konstitution an, undeutlicher zu werden. Andererseits erwiesen sich die anorganischen kolloiden Stoffe als physikalisch sehr veränderliche und doch als an sich oft äußerst einfache chemische Körper. Der Zweifel an einem Zusammenhange zwischen der materiellen Beschaffenheit eines Stoffes und seiner Fähigkeit, in den kolloiden Zustand überzugehen, trat immer mehr — allerdings nur verborgen — in den Vordergrund.

Jede dieser zwei Gruppen von Forschern betrachtete es immer als ihre Hauptaufgabe, ein Produkt zu erzielen, dessen Eigenschaften mit den von der anderen beobachteten übereinstimmten; und so geschah es, daß Resultate auf solchen Grenzgebieten erzielt wurden, welche weit davon entfernt waren, der direkten Forschung einen Dienst zu erweisen. Die Resultate waren trotzdem bedeutend, oft sogar großartig, und vielleicht darf deshalb diese sehr oft angewandte Untersuchungsmethode nicht verurteilt werden.

Wir wollen bei unseren Forschungen dieselbe Methode befolgen, wobei wir betonen, daß wir die chemische Zusammensetzung des Körpers im allgemeinen als unabhängig vom kolloiden Zustande ansehen, diesen Zustand andererseits den bisherigen experimentellen Ergebnissen entsprechend als eine derartig allgemeine Eigenschaft betrachten, daß sie unter geeigneten Umständen von jedem beliebigen Stoff angenommen werden kann.

Die Begründung dieser Schlüsse wird im folgenden gegeben.

2. Bestimmung des Ziels der Untersuchung, Prinzip der Methode.

Bestimmte Stoffe physiologischen Ursprungs verharren mit besonderer Vorliebe im kolloiden Zustand und behalten sogar bei gewissen Veränderungen diesen Zustand bei, weshalb wir sie als Kolloide bezeichnen. Da diese genügend genau zu beobachtenden Veränderungen zur Untersuchung sehr geeignet scheinen, lag die Frage sehr nahe, ob auch anorganische Kolloide derartige Veränderungen durchlaufen können.

Wenn wir als Beispiel die eiweißartigen Stoffe wählen, welche allerdings nur eine Gruppe darstellen, und dann an einer Gruppe anorganischer Körper ähnliche Erscheinungen bemerken, so würde dies keinen Beweis dafür liefern, daß dieselben Phänomene bei allen im kolloiden Zustande befindlichen anorganischen Stoffen auftreten müssen, wie wir ja auch beim Leim nicht alle Erscheinungen beobachten, welche an Eiweißstoffen zu bemerken sind.

Irgendwelchen Nutzen werden diese Beobachtungen aber doch für eine Verallgemeinerung besitzen. Sie zeigen nämlich, daß der kolloide Zustand von der Materie selbst unabhängig ist, wenn wir unter „Materie“ nicht sämtliche Stoffe, sondern nur eine große Gruppe derselben verstehen. Andererseits können wir aus Analogiegründen voraussetzen, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten — wenn auch in anderer Form — ebenso für die übrigen Körper im kolloiden Zustande gültig sind. Die diesbezüglichen Untersuchungen können in vorliegendem Werke schon mit Rücksicht auf seinen Umfang nicht besprochen werden.

Da andererseits das Ziel der vorliegenden Untersuchungen nur die Aufklärung der nächsten und einfachsten Probleme ist, müssen wir uns mit denjenigen Fragen beschäftigen, welche als die allgemeinsten erscheinen. Wir wählen als solche die Eigenschaften der *albumin-*, *pepsin-* und *peptonartigen* Körper und betrachten als unser Ziel die Herstellung solcher anorganischer Körper, welche mit denselben Fähigkeiten ausgestattet sind, und deren Verhältnis untereinander ebenfalls das gleiche ist. Eine völlige Analogie würde nur dann erreicht sein, wenn nicht nur die Darstellung derartiger Stoffe, sondern auch die Herstellung

eines solchen peptonartigen Körpers auf synthetischem Wege gelingt, in welchem nach Belieben *einerseits* die organische Materie als Eiweißstoff und der anorganische Stoff als Pepsin, *andererseits* aber auch der anorganische als „Eiweißstoff“ gegenüber dem organischen Pepsin dienen könnte.

Um diese Analogie durchzuführen, müßte also der künstlich hervorgebrachte pepsinartige anorganische Stoff mit organischen (physiologischen) Eiweißstoffen verbunden werden (und zwar ohne Rücksicht auf die von beiden eingenommene Stellung), so daß eine organisch-anorganische peptonartige Materie entsteht. Dieser Stoff müßte geeignet sein, auch unsere Kenntnisse über anorganische und organische (physiologische) Kolloide zu vereinigen, wobei sich, vielleicht durch Erreichung neuer Gesichtspunkte, auch andere Uebereinstimmungen und Beziehungen ergeben würden.

In dem nämlichen Körper spielen also insbesondere zwei Radikale Rollen, welche untereinander austauschbar sind. Es ist auf den ersten Blick ersichtlich, daß wir hiermit einen speziellen Fall der Isomerie vor uns hätten. Doch enthalten die bisher bekannten derartigen Körper nicht Radikale zweierlei Art, und die beschriebenen Körper wären selbst in dem Falle prinzipiell neu, wenn jene Radikale ihre Stellung nicht wechseln könnten. Die bisher erforschten derartigen Körper waren in dieser Hinsicht homogen. Wir wollen jene ihrer eigentlichen Konstitution nach verschiedenen Stoffe *heterogene Kolloide* nennen.

Solche heterogene Kolloide, bei denen also zwei voneinander völlig abweichende Stoffe den im kolloiden Zustand befindlichen Körper bilden, sind aber selbst unter den anorganischen Kolloiden nicht sonderlich genau bekannt; es schien also notwendig, die Herstellung und Untersuchung der beschriebenen Stoffe an Körpern anorganischer Herkunft durchzuführen. Dabei treten aber neue Schwierigkeiten auf. Man muß vorerst über die Konstitution der Ausgangsprodukte klar werden, um so mehr, als keine der darüber verbreiteten Ansichten geeignet ist, um beim Ausbau unserer Theorie als Basis dienen zu können.

---

3. Ueber Klassifizierung der anorganischen Kolloide.

Graham, der Begründer der systematischen Erforschung der Kolloide, benannte diese löslichen anorganischen Kolloide „Hydrosole".

Ein Hydrosol enthielt im ganzen drei Stoffe: den einen, welcher den Charakter der Lösung bestimmte, der aber unter anderen Umständen als unter den gegebenen nicht löslich ist; der andere Stoff war derjenige, welcher die Zerteilung des ersteren in der Flüssigkeit bewirkte, der dritte war das Lösungsmittel selbst. Graham nannte die erste die peptisierte, die zweite die peptisierende Materie.

Diese außerordentlich treffende Benennung schien aber anfangs doch nicht richtig gewählt zu sein. Es hatte den Anschein, als besäße die Wirkung, welche diese Stoffe aufeinander ausübten, mehr Aehnlichkeit mit den Erscheinungen, welche man bei emulgierten Fetten und ihren Emulgenten beobachtet, als mit dem Verhalten der Eiweißstoffe.

Eine nähere Analogie mit den Eiweißstoffen war auch aus anderen Gründen nur schwer festzustellen. Diese Körper haben nämlich Eigenschaften, welche vielleicht am meisten von denen aller anderen Kolloide abweichen.

Der bei niedriger Temperatur getrocknete Eiweißstoff löst sich z. B. mit großer Leichtigkeit in Wasser, eine Erscheinung, welche nur bei einer Gruppe der anorganischen Kolloide wieder zu finden ist. Andererseits wird die Eiweißlösung schon bei einer relativ niedrigen Temperatur zersetzt, welches Phänomen wieder bei den anorganischen Kolloiden fast unbekannt ist.

Die späteren Forscher sahen nun das Kriterium der Kolloide nicht mehr in der Analogie mit den Eiweißstoffen, sondern in der vollständigen Zerteilung des in kolloidem Zustand befindlichen Stoffes. Andere folgerten wieder aus dem optischen Verhalten der Lösung auf deren Qualität.

Indessen kann weder diese Definition allein, noch jene, welche als Basis das Verhalten der Kolloide einer Membran gegenüber wählte, als richtig betrachtet werden; nur das gleichzeitige Vorhandensein aller dieser Eigenschaften ist charakteristisch für kolloide Systeme. Es können Körper mit großen

Molekülen existieren, welche sehr langsam diffundieren, aber in anderer Hinsicht nicht kolloider Natur sind.

Andere Autoren, z. B. auch Graham, waren wieder der Meinung, daß die Kolloide wenigstens aus zwei konstituierenden Stoffen bestehen; aus einer im Wasser unlösbaren Materie und irgend einem, wenn auch nur in kleiner Quantität vorhandenen Elektrolyten. Wenn dann die Zerteilung des unlöslichen Stoffes weniger fein war, nannten sie diese schwebenden Teilchen „Suspension". Sie bewiesen auch, daß, falls die kolloide Lösung elektrisches Leitvermögen besitzt, der peptisierte Stoff für das Vorhandensein dieser Fähigkeit nicht verantwortlich zu machen ist.

Natürlich ergaben sich in den meisten Fällen große Schwierigkeiten, wenn man die Grenze zwischen der Suspension und dem eigentlichen Kolloid feststellen wollte.

Die zumeist vorkommende amorphe Form erschien ebenfalls nicht vollständig charakteristisch, einerseits, weil die Form gegebenen Falles auch unter den Elektrolyten zu finden ist, andererseits, weil bewiesen wurde, daß der Typus der Kolloide selbst, das Eiweiß, kristallisierbar ist.

Das „Kolloid" kann also keinesfalls das Gegenstück des „Kristalloides" sein.

Man konnte auch nicht im allgemeinen behaupten, daß die Nichtelektrolyte eiweißartiger Natur sind, denn viele Nichtelektrolyte (die Alkohole, Zuckerarten) zeigen keineswegs den Eiweißkörpern analoge Eigenschaften, während andererseits eine Menge von Peptonkörpern gutes elektrisches Leitvermögen besitzen.

Wenn wir alle diese Schwierigkeiten und scheinbaren Widersprüche ins Auge fassen, fühlen wir uns zunächst genötigt, vor der Schilderung unserer eigentlichen Untersuchungen festzustellen, was wir in dem nachfolgenden als „Körper im kolloiden Zustande" bezeichnen wollen.

---

4. Ueber Albuminoid-Lösungen.

Es wurde schon erwähnt, daß man unter einer Lösung des kolloiden Körpers im allgemeinen zwei Körper verstand, den im Wasser löslichen Elektrolyt, und den im Wasser nichtlöslichen anderen Stoff. Die übrigen Lösungsmittel lassen wir vorläufig außer acht. Vor allem mußte festgestellt werden, ob zur Entstehung einer kolloiden Lösung die Gegenwart eines Elektrolyten überhaupt notwendig ist oder nicht.

Die diesbezüglichen Untersuchungen mußten mit außerordentlicher Sorgfalt unternommen werden, da schon die kleinsten Spuren eines Elektrolyten, wie die Erforscher dieses Gebietes behaupteten, das Entstehen kolloider Lösungen verursachen können.

Der Verfasser wählte deshalb zu seinen Untersuchungen einfache Stoffe bestimmter Zusammensetzung, bei welchen einerseits die kleinste Spur der Verunreingung nachzuweisen ist, und von denen andererseits durch frühere Forschungen genau bekannt war, unter welchen Umständen sie bei Gegenwart von Elektrolyten kolloide Lösungen ergeben.

Als solche Stoffe erwiesen sich Metallhydroxyde am zweckmäßigsten. Es sei bemerkt, daß die Untersuchungen weder die kolloiden Sulfide, noch die kolloiden Reinmetalle umfassen. Diese Stoffe können also vielleicht ein anderes Verhalten aufweisen.

Die Wahl der Untersuchungsstoffe erforderte nicht wenig Umsicht. Da es sich um anorganische Stoffe handelte, erschien es nach näherer Betrachtung der in der Natur vorkommenden Mineralien, daß besonders die seltenen Erdmetalle, welche in einem relativ bestimmten Verhältnis miteinander gemischt zu finden sind, sich hierzu eignen würden. Auf Grund meiner früheren Untersuchungen kann jedoch keineswegs behauptet werden, daß sie bestimmte Verbindungen bilden. Ihre Form ist, nebenbei bemerkt, meistens amorph.

Auffallend ist es, daß das Atomgewicht der Elemente dieser Mineralien auch relativ hoch ist; meistens sind sogar die drei Elemente mit dem größten Atomgewicht in ihnen vertreten. Wenn wir dies nun mit dem Umstande vergleichen, daß die Eiweißarten immer Atomkomplexe mit großem Gewicht bilden, so

erscheint es im voraus als wahrscheinlich, daß es am leichtesten sein wird, gerade mit Elementen hohen Atomgewichtes diese Stoffe nachzuahmen.*

Aus diesem Grunde benutzte ich zu meinen Untersuchungen die seltenen Erdmetalle, besonders Zirkonium, Thorium, Uran und außerdem Blei.

Elektrolytfreie kolloide Lösungen versuchte ich zunächst unter Verwendung von Thorium und Zirkonium darzustellen.

5. Die Herstellung elektrolytfreien kolloiden Thorium- und Zirkonium-Hydrates.**

In destilliertem Wasser, das durch starkes Sieden von Luft befreit war, wurde Thorium- bezw. Zirkoniumnitrat gelöst und eine verdünnte Lösung hergestellt. Zu dieser wurde dann nach und nach eine ebenfalls verdünnte karbonatfreie Ammoniaklösung gegossen, worauf das Hydroxyd sich abschied.

Nach kurzer Dekantierung folgte ein Waschen in vorher abgekochtem und beim Zirkoniumhydroxyd (da dieser Stoff in heißem Wasser kompakter wird) erkaltetem Wasser.

Das Waschen dauerte drei bis sechs Tage und geschah durch starkes Schütteln und Dekantieren, wobei das zum Waschen verwendete und wie beschrieben behandelte Wasser täglich drei- bis zehnmal erneuert wurde.

Es mußte stets längere Zeit gewartet werden, bis sich die Waschflüssigkeit absetzte, und trotzdem ergaben sich ziemlich bedeutende Verluste.

Für 100 Gramm Thoriumnitrat wurde ein halber Hektoliter destilliertes Wasser gebraucht, bis endlich die letzte größere und noch Niederschlag enthaltende Menge der Waschflüssigkeit mit Natronhydrat gemischt und der Destillation unterworfen wurde. Das Destillat wurde sodann mit Neßlerschem Reagens gemischt und aufgepaßt, bis es sich auch während einer längeren Zeit nicht mehr färbte; hierdurch wurde bewiesen, daß selbst die letzten Spuren Ammoniak verschwunden waren.

---

*) Compt. rend, 1907: Sur la formation probable de la thorianite et de l'uraninite.

**) Journ. de chim. phys. 1907, nov.

Als dieser Punkt erreicht war, konnte die Waschflüssigkeit vom Thoriumhydroxyd weder durch Dekantierung, noch durch Filtrieren getrennt werden; eventuell wiederholtes Waschen mußte an dem abzentrifugierten Stoffe vollzogen werden.

Diese Phase der Erscheinung legt übrigens die Vermutung nahe, daß die niedergeschlagenen Hydroxyde eigentlich schon in ihrem status nascens kolloide Eigenschaften besaßen, die aber infolge der Anwesenheit von Elektrolyten verborgen blieben. In dem Grade, in welchem dann die Elektrolyte entfernt wurden, erschienen auch die kolloiden Eigenschaften deutlicher.

Sobald eine gleichmäßige „Lösung" erreicht ist, wird das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeit *fast* gleich dem des reinen, destillierten Wassers.

Die Stoffteilchen schweben in außerordentlich feinem Zustande in der Flüssigkeit, und wenn man auf das Fernhalten der Kohlensäure genügend acht gibt, setzen sie sich selbst nach Monaten nicht ab. Ich filtrierte die Flüssigkeit in diesem Zustande, bewahrte sie in einer gut schließenden Flasche und begoß dieselbe mit Paraffin.

Die so gewonnene Flüssigkeit ist milchartig, sehr beständig und von weißer Farbe; die Zirkonium enthaltende opalisiert außerdem wundervoll.

Mit chemischen Methoden sind auch nicht die kleinsten Spuren von Elektrolyten in diesen Flüssigkeiten festzustellen, andererseits werden die Lösungen durch Elektrolyte — auch durch die Kohlensäure der Luft — gefällt.

Auf Grund des Besprochenen wäre also bewiesen, daß zur Erstehung kolloider Lösungen die Gegenwart der Elektrolyte wenigstens nicht in allen Fällen notwendig ist. Wir werden uns übrigens mit dieser Frage in einem späteren Kapitel noch befassen.

Diese Art der *undenaturierten* Stoffzerteilung (die Lösung ist kolloid, aber der peptisierende Stoff fehlt) soll „Albuminoid-Lösung" genannt werden.

6. Definition der Kolloide.

Wir sehen, daß der kolloide Zustand des Stoffes weder an die amorphe Form, noch an das Fehlen des osmotischen Drucks gebunden ist, ebensowenig auch an die Gegenwart eines im Lösungsmittel gelösten Elektrolyten, welcher an und für sich unlösbare Materie schwebend erhält. All' diese Umstände *können* für die Kolloide charakteristisch sein, bilden aber kein Kriterium für die Frage, ob ein Stoff kolloid ist oder nicht.

Wir können aber feststellen, daß der kolloide Zustand mehrere verschiedene Zustände des Stoffes bezeichnet, ebenso wie auch die Kristalloide oft in mehreren Kristallformen zu finden sind. Beim kolloiden Zustand liegen aber die Verhältnisse viel eigentümlicher, weil die Art des kolloiden Zustandes allem Anscheine nach die übrigen Eigenschaften der Materie stärker beeinflußt, als es bei den Kristalloiden der Fall ist.

Für einen einheitlichen Stoff kann es charakteristisch sein, was für eine Kristallform er besitzt; doch hat für einen Kolloid der Umstand, in welcher Zustandsart er sich befindet, noch eine weit größere Bedeutung; allerdings ist diese in einer ganz anderen Richtung bestimmend.

Die kristalloide oder kolloide Form eines Stoffes hängt zwar von den Umständen ab; während aber das *Kristalloid* durch *Isolierung* aus einem Medium entsteht, gewinnt das *Kolloid* eben durch *seine Zerteilung* in einem Medium seinen kolloiden Zustand.

Oder, um uns klarer auszudrücken: *ein Kristalloid bleibt auch in dem Falle ein solches, wenn es z. B. in Wasser unlöslich ist. Dagegen können wir von einem amorphen unlöslichen Stoffe nicht behaupten, er wäre ein Kolloid.*

Dies beweist auch, daß die Gegenüberstellung der Begriffe: „Kristalloid“ — „Kolloid“ falsch ist.

Auf Grund dieser Tatsachen scheint nicht nur die Verwendung der Bezeichnung „Kolloid“ für eine bestimmte Körpergruppe bedenklich, sondern es erscheint auch zweifelhaft, ob die Anwendung dieser Bezeichnung zur Charakterisierung eines *Zustandes* zutreffend ist.

Im Sinne der angeführten Argumente ist es also zweckmäßig, die Bedeutung des durch das Wort „Kolloid" bezeichneten Begriffes zu ändern, bezw. die richtige Bedeutung festzulegen.

Unserer Deduktion gemäß ist das Verhalten der kolloiden Stoffe dem Wasser gegenüber für sie das Charakteristischste. Sie bilden nie eine Lösung im wahren Sinne des Wortes.

Diese Erscheinung ist aber gerade die entgegengesetzte zu der, welche wir bei den meisten Elektrolyten beobachten. Diese vergrößern das Volumen des Wassers, indem sie sich lösen, jene vergrößern dagegen ihr eigenes Volumen, indem sie sozusagen das Wasser lösen. Das Resultat der Erscheinung scheint dann am Ende das gleiche. Daß dies tatsächlich so ist, kann durch ein Stück ins Wasser geworfene Gelatine nachgewiesen werden; dieses wird in seinem Volumen immer zunehmen, bis es endlich das ganze Gefäß bezw. die ganze Flüssigkeit einnimmt.

Auf Grund dieser Tatsachen wollen wir denjenigen Zustand, in welchem die Stoffe ihr Volumen durch Aufnahme von Wasser vergrößern können, albuminoid-kolloiden Zustand nennen. Demzufolge können wir von Kolloiden auch in dem Falle sprechen, wenn der kolloide Stoff nicht in der Flüssigkeit schwebt.

Mit den, die Suspension verursachenden Umständen bezw. Kräften werden wir uns später befassen; hier soll nur bemerkt werden, daß dieselben teils auf die Verhältnisse des spezifischen Gewichtes, teils auf die Art der Stoffzerteilung zurückzuführen sind.

„Kolloid" ist also ein Sammelwort; „Albuminoid-Lösung" bedeutet andererseits eine derartige undenaturierte und kolloide Zerteilung eines Stoffes, wie wir sie in dem Gesagten charakterisierten. Jedes Albuminoid ist ein Kolloid, doch nicht jedes Kolloid ist ein Albuminoid. In dem gleichen Grade, in dem die Körper in diesem Zustande den gewöhnlichen chemischen Agenzien gegenüber nicht reaktionsfähig sind, gehen sie in neue, sonderbare Körper über, wenn sie unter die Einwirkung gewisser Stoffe gelangen, welche sie in nicht kolloidem Zustande überhaupt nicht beeinflussen. Die Erscheinung der



Peptisation ist aber derart ungewöhnlich, daß wir sie kaum unter die bekannten chemischen Phänomene einreihen können. *)

7. Ueber die peptisierenden Stoffe (Pepsoide).

Der Verlauf der Eiweißverdauung ist bekanntlich folgender: Eiweiß + Pepsin-Salzsäure → Pepton. Das Pepsin ist, vom chemischen Gesichtspunkt aus betrachtet, ein mit dem Eiweiß selbst in mehreren Beziehungen verwandter Stoff. Die Rolle der Salzsäure bei dem Vorgang ist andererseits eine sehr wichtige, so daß wir annehmen können, daß die ganze „Verdauungs-Reaktion" nur unter gemeinschaftlicher Wirkung dieser zwei Stoffe und einer chemisch indifferent erscheinenden Materie, die also weder Alkali noch Säure ist, verläuft. Da das Ziel meiner Untersuchungen die möglichst vollkommene Nachahmung dieser Erscheinungen mit anorganischen Stoffen war, wählte ich zu meinen Experimenten als peptisierende Stoffe immer solche, die sauere Reaktion bewirken, und zwar solche, die ihrer Natur nach sauer sind und nicht angesäuert zu werden brauchen.

Ich bemerkte bereits, weshalb ich bei meinen Untersuchungen mit Vorliebe die seltenen Erdmetalle benutzte. Als es sich darum handelte, die Verdauungs-Erscheinung in sauerem Medium nachzuahmen, erwies sich diese Wahl als besonders glücklich.

Das Nitrat, Chlorid und Jodid des Uranyls und Thoriums waren zur Durchführung der Reaktion gleicherweise geeignet, zum Teil schon deshalb, weil ich mit den Hydroxyden derselben Elemente die Herstellung der Albuminoid-Lösungen versuchte. Dadurch, daß ich diese Verbindungen auswählte, benutzte ich jedenfalls als peptisierende Mittel solche Stoffe, welche in chemischer Beziehung dem zu peptisierenden Körper nahe standen. Andererseits ergab sich der Vorteil, daß diese Stoffe in ihren Lösungen stark hydrolytisch gespalten sind, weshalb diese immer sauer reagieren, also keiner besonderen Ansäuerung bedürfen.

*) Siehe Kapitel 13.

8. Ueber Peptoidlösungen.

Es wurde schon weiter oben der Begriff der Albuminoid-Lösung erläutert, welche unter den anorganischen Lösungen eine dem Eiweiß ähnliche Rolle zu spielen geeignet erscheint. Nach genauer Ueberlegung wurden ebenfalls jene anorganischen Stoffe, welche als „Pepsin" Verwendung finden sollen, um aus ihnen die peptonartigen Lösungen herzustellen, als Pepsoide bezeichnet. Diese letzteren Lösungen dagegen mögen analog „Peptoid-Lösungen" heißen.

Die Untersuchung ergab, daß bei der Wahl der Hydroxyde als Albuminoide meist die Haloidsalze (außer dem Fluorid) und das Nitrat derselben Metalle als peptisierende Materien verwendet werden konnten.

Die diesbezüglichen Experimente, aus welchen die später anzuführenden Gesetzmäßigkeiten gefolgert wurden, führte ich meistens mit den Verbindungen des Uranyls und Thoriums aus. Bemerkt sei noch, daß das Thoriumhydrat als Beispiel einer aus in Wasser schwebenden Teilchen zusammengesetzten Albuminoid-Lösung dienen kann. Das Uranylhydrat bildet im verwendeten Zustande schon einen Uebergang von dem noch nicht suspendierten Albuminoid zu dem wirklich suspendierten.

Die Art der Herstellung des Thoriumhydrates wurde schon vorher ausführlich geschildert; bezüglich des Uranylhydrates sei nur soviel bemerkt, daß es auf einem recht umständlichen Wege, mittels einer photochemischen Reaktion in geeigneter Form darzustellen ist.*)

9. Die Zubereitung der peptoiden Uranyllösung.

Man bringt in eine einprozentige Lösung von Uranylnitrat etwas gut zerteiltes Uranylhydrat. Die ersten Portionen verschwinden sofort, die späteren aber immer langsamer. Bei gewöhnlicher Temperatur erreicht man endlich einen Punkt, bei dem eine stark gelbe, trübe Mischung entstanden ist. Wenn wir diese nun erwärmen oder bei gewöhnlicher Temperatur während längerer Zeit stehen lassen, wird die Lösung nach und

*) Journ. de chim. phys. 1907, nov.

nach wieder durchsichtig: das Albuminoid wurde bereits „verdaut". Jetzt vermag die Lösung wieder neue Portionen aufzulösen. Dies geschieht aber nach und nach immer schwerer. Die letzten Portionen werden endlich selbst bei sehr langer Versuchsdauer nicht gelöst, wenigstens nicht so, daß die Flüssigkeit sich aufzuklären vermag. Somit ist die peptoide Uranyllösung hergestellt. Es sei nur noch bemerkt, daß, falls die Albuminoidlösung auf einmal in größerer Masse zur peptisierenden Materie gegossen wird, statt der Peptisierung auch Ausfällung des eventuell schon „verdauten" Stoffes eintreten kann.

10. Die Herstellung der peptoiden Thoriumlösung.**)

Die Zubereitung der peptoiden Thoriumlösung geschieht ganz ähnlich wie die Herstellung des Uranylpeptoides; während aber in jenem Falle das Albuminoid im Lösungsmittel suspendiert ist, kann hier das Phänomen viel besser verfolgt werden. Selbst bei Zumischung der ganzen Quantität des Thoriumnitrats auf einmal zum Hydroxyd, ist hier weniger die beim Uranyl erwähnte Trübungserscheinung zu befürchten. Die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit ist im Gegenteil gerade ein Maß des Reaktionszustandes.

11. Ueber die Eigenschaften der Albuminoid- und Peptoidlösungen im allgemeinen. Unterschiede. Homogene Peptoide.

Die normale Eiweißverdauung geschieht bekanntlich in einem saueren Medium, und das Medium des entstandenen Produktes bleibt ebenfalls sauer. Außerdem zeigt die Reaktion die interessante Erscheinung, daß das System beim Anfange der Reaktion heterogen, am Ende derselben homogen ist. (Es handelt sich hierbei um koaguliertes Eiweiß.)

Untersuchen wir jetzt, in welchem Maße die hier beobachteten Erscheinungen auch bei Anwendung anorganischer Stoffe feststellbar sind.

Die peptoiden Uranyl- oder Thoriumlösungen sind im Endzustande der Reaktion auch vollständig sauer, die Erscheinung

) Siehe: Ann. de chim. et de phys. **4, 3. Lottermoser: Ueber anorganische Kolloide. Müller: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 2857.

ist also in dieser Hinsicht der bei den Eiweißstoffen verlaufenden vollständig analog.

Die Erscheinung zeigt aber noch mehr. Das Uranylnitrat besitzt die Eigenschaft, unter der Einwirkung sauer reagierender Alkalien abgestumpft werden zu können, ohne daß das Salz selbst zersetzt würde. Andererseits bildet auch das Thoriumnitrat in manchen Fällen basisches Salz. *Der Umstand aber, daß das Medium auch nach Ablauf der oben beschriebenen Erscheinung stark sauer bleibt, beweist, daß die Reaktion, welche hier beobachtet wurde, keine Neutralisierungserscheinung sein kann.*

Das andere Phänomen, daß nämlich das System beim Anfange der Reaktion heterogen, am Ende derselben homogen zu sein scheint, ist auch hier feststellbar.

Außerdem verhalten sich diese Lösungen chemischen Agenzien gegenüber im großen und ganzen ebenso wie die entsprechenden physiologischen Produkte.

Die Analogie wäre also unleugbar; betrachten wir aber zunächst jene Unterschiede, welche die Albuminoide und Peptoide in der anorganischen Welt charakterisieren.

Das Albuminoid enthält, wie wir es schon öfters betonten, keineswegs *notwendigerweise* Elektrolyte; natürlich können solche als Verunreinigungen sehr wohl zugegen sein. Ein Peptoid dagegen kann fast ausschließlich nur durch Vermittelung eines Elektrolyten entstehen.

Aus diesem bedeutenden Unterschiede folgt ein anderer: das Albuminoid besitzt ein relativ schlechtes, das Peptoid ein relativ gutes elektrisches Leitungsvermögen.

Das Albuminoid ist für das Auge selten durchsichtig, während das Peptoid es fast immer ist.

Wir wollen nun weiterhin, entsprechend den zu Anfang dieser Abhandlung gemachten Definitionen, *jene Peptoidlösungen, bei welchen die Metallradikale des peptisierenden Stoffes denen der Albuminoide gleich sind, als homogene anorganische Peptoide bezeichnen.* Das kolloide Eisenhydroxyd der Apotheker ist z. B. auch ein zu diesem Typus gehörender Stoff.

12. Ist das Peptisieren eine chemische Erscheinung?

Um von einer chemischen Reaktion sprechen zu können, ist irgend eine Stoffänderung nötig, welche meistens von einer Wärmetönung begleitet wird. Ausschließlich molekulare Aenderungen, welche die Materie selbst nicht berühren, können wir sogar in dem Falle nicht zu den chemischen Reaktionen zählen, wenn sie mit Wärmeerscheinungen verbunden sind.

So können die Umwandlungen polymorpher Stoffe (Schwefel, Selen, Arsen) aus einer Form in die andere nicht unter die eigentlichen chemischen Reaktionen gerechnet werden; ebensowenig demgemäß die Polymerisationen.

Alle diese Veränderungen geschehen nämlich unter wesentlicher Umwandlung der Eigenschaften, ohne aber daß sich der Stoff des Körpers verändert. Bei den *Kolloiden* können wir eine einigermaßen ähnliche Erscheinung beobachten.

Wie es scheint, liegt bereits ein der Polymorphie ähnlicher Fall vor, wenn wir erwägen, daß jeder beliebige Stoff auch in kolloidem Zustande existieren kann. Doch ist dieser Zustand viel sonderbarer, weil er einmal bedeutend allgemeiner verbreitet ist, andererseits, weil ihn ganz bestimmte Eigenschaften charakterisieren.

*Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse von den Kolloiden können wir sagen, daß jeder Körper im kolloiden Zustand erscheinen kann, falls er in ein Lösungsmittel gebracht wird, welches ihm keine Dissoziation ermöglicht. Deshalb können Verbindungen ausgesprochen saurer oder basischer Beschaffenheit resp. Elemente ausgesprochen positiven oder negativen Charakters in Wasser nie einen kolloiden Zustand annehmen**).

Die Gültigkeit dieses Gesetzes kann am besten durch Hinweis auf die Tatsache bewiesen werden, daß das in Wasser sich elektrolytisch dissoziierende Kochsalz in Benzol unter gewissen Umständen den kolloiden Zustand annehmen kann.

---

*) Hier ist ausschließlich von den Albuminoiden die Rede.

Die in Wasser kolloiden, in Alkohol normalen Lösungen des Lecithins könnten auch als vielleicht nicht weniger treffende Beispiele für dieselbe Erscheinung dienen.

Andererseits ist zur Ermöglichung chemischer Reaktionen ein entsprechender Dissoziationszustand der Materie notwendig. Die eigentlichen Kolloide (Albuminoide) sind aber niemals und können auch, dem Gesagten gemäß, nie in dissoziiertem Zustande vorkommen. (Dies erklärt übrigens auch ihr außerordentlich niedriges elektrisches Leitungsvermögen.)

Das Verhalten der Kolloide chemischen Agenzien gegenüber ist auf diese Tatsache zurückzuführen. Im ersten Momente der gegenseitigen Berührung zwischen einem Elektrolyten und einem Kolloid wird immer zuerst der kolloide Zustand vernichtet werden, und erst darauf wird die Reaktion in die Erscheinung treten. Wir können dies selbst bei Peptoidkolloiden gut beobachten. Wenn wir z. B. Thoriumhydrat-Uranylnitrat (ein heterogenes Peptoid) mit Ferrocyankalium mischen, wird das Kolloid zunächst zersetzt, die rote Flüssigkeit bildet einen weiß erscheinenden Niederschlag, und wir können erst nach mehreren Minuten bemerken, daß der Niederschlag sich braun färbt.

Ebenso charakteristisch wie dieses Benehmen der Kolloide ist auch ihr Verhalten einigen anderen Stoffen gegenüber, mit denen sie übrigens kaum in chemische Aktion treten können. Ich meine hiermit die Peptisierungserscheinungen, welche typische Kolloid-Phänomene sind, und welche man keinesfalls unter die gewöhnlichen chemischen Reaktionen einreihen kann.

Daß wir es hier nicht mit eigentlichen chemischen Erscheinungen zu tun haben, möchte ich in dem Nachfolgenden wahrscheinlich zu machen versuchen. Einige Argumente führe ich schon jetzt an. Wir wissen, daß beim Eiweiß die Reaktionswärme der Peptisierung außerordentlich klein ist; sie wäre jedenfalls bedeutend größer, wenn sich eine eigentliche chemische Reaktion abspielte.

Andererseits sahen wir, daß der Stoff im kolloiden Zustande nicht dissoziiert ist. Dennoch ist bei der Peptisierung eine Reaktion feststellbar, nach deren Ablauf der Stoff seinen vorherigen kolloiden Zustand bewahrt, eine Tatsache, die mittels

jeder beliebigen, die Kolloide charakterisierenden Reaktion bewiesen werden kann. Diese Erscheinung (das Peptisieren) kann also keine chemische Reaktion sein.*)

Die Peptisierung ist demgemäß ein Fall — und zwar der bisher einzig bekannte Fall — einer **kolloiden Veränderung,** welche sowohl von einer chemischen Reaktion, wie auch von der Polymerisation vollständig verschieden ist.

Mit dieser Erscheinung werden wir uns, eben ihrer besonderen Eigenschaften wegen, im folgenden eingehend befassen.

13. Gelatinoid-Lösungen.

Einige anorganische Stoffe bilden mit Wasser Systeme, die der Lösung von Gelatine vollständig ähnlich sind. Die Gelatine-Lösung zeigt nämlich die Erscheinung, daß sie bei höherer Temperatur ziemlich flüssig ist, bei niedrigerer Temperatur dagegen gallertartig erstarrt.

Dieselbe Eigenschaft besitzt unter anderem das von mir neu hergestellte Thoriummolybdat, welches zur Untersuchung dieser Erscheinung besonders geeignet zu sein scheint. (Das Thoriummolybdat wird in der Weise hergestellt, daß man die Lösung des Thoriumnitrats mit Ammoniummolybdat mischt. Die kolloiden Eigenschaften des kalt zubereiteten Niederschlages differieren einigermaßen von denen des warm hergestellten.)

14. Ueber die charakterisierende Eigenschaft der anorganischen Kolloide.

Der oben gegebenen Definition gemäß ist ein Peptoid, in dessen Albuminoid das Metallradikal nicht von demselben Metall gebildet wird, welches dasjenige des peptisierenden Stoffes bildet, heterogen. Während wir also im homogenen Peptoide nur ein positives und zwei voneinander unabhängige negative Radikale finden, sind im heterogenen Peptoide zwei positive und neben diesen zwei gleichfalls voneinander unabhängige negative Radikale feststellbar.

*) D. h. nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Das Vorhandensein voneinander unabhängiger Radikale scheint für die Peptoidlösungen sehr charakteristisch zu sein, weshalb wir es ein wenig eingehender untersuchen wollen.

Die albuminoide Thoriumlösung, deren Herstellung oben beschrieben wurde, ist ihrer chemischen Natur nach reines Thoriumhydroxyd. Wenn wir dieses nun mit verschiedenen Quantitäten gelösten Thoriumnitrats versetzen, könnten wir — wie schon erwähnt wurde — erwarten, daß basisches Salz entsteht, zu dessen Bildung das Thoriumnitrat unter gewissen Umständen neigt. Ob in unserem Falle ein derartiges basisches Salz tatsächlich in gewisser Quantität entsteht oder nicht, ist mir unbekannt. Es ist aber sicher, daß eine derartig kleine Quantität Thoriumnitrats so viel Thoriumhydroxyd zu peptisieren vermag, daß die ganze Masse des Stoffes keinesfalls aus basischen Salzen bestehen kann.

Der größte Teil des Thoriumhydrats muß also notwendigerweise unverändert bleiben. Dabei behält die Flüssigkeit ihre stark saure Reaktion. Das bedeutet also, daß in unserem Systeme die Hydroxyde eines positiven Radikals (Thorium) und diejenigen eines negativen Radikals (NO_3) nebeneinander existieren.

Die anwesenden chemischen Stoffe sind also: $Th(NO_3)_4$ und $Th(OH)_4$.

Hätten wir es nun mit einer gewöhnlichen chemischen Reaktion zu tun, so müßte das überschüssige Thoriumhydroxyd einen Teil des anwesenden Salpetersäureüberschusses neutralisieren. In den angeführten Beispielen bestehen aber Säure und „Alkali" nebeneinander, ohne daß diese Neutralisation einträte.

Bei den oben beschriebenen Uranyl-Peptoiden können wir den gleichen Fall beobachten, weshalb wir diesen Zustand als einen eigentümlichen, die Kolloide dieser Art charakterisierenden betrachten müssen. Dies scheint auch zu beweisen, daß die gewöhnlichen chemischen Gesetze den Kolloiden gegenüber oftmals keine Gültigkeit besitzen.

Wahrscheinlich haben wir es hier eigentlich mit einem labilen Gleichgewichtszustande zu tun. Die Ionen NO_3' resp. Cl', J' üben eine Wirkung auf einen Teil der $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aus. Nach Ausübung dieser Wirkung beeinflussen sie wieder andere

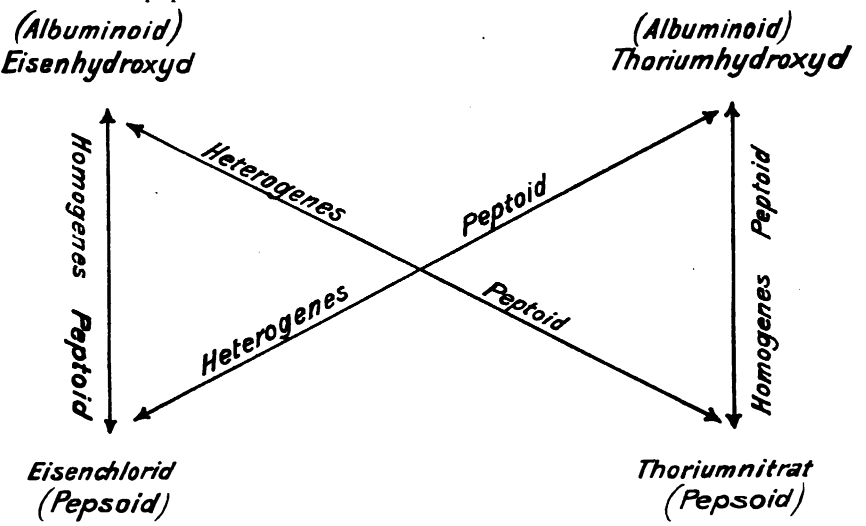
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen usw. Dies wiederholt sich fortwährend, die Ladungen werden im ganzen Stoffe zerstreut und ein Gleichgewichtszustand entsteht, welcher aber bis zuletzt labil bleibt. Dieser Gleichgewichtszustand muß aber noch durch gründlichere Untersuchungen geklärt werden.

15. Theorie der heterogenen Kolloide.

Es wurde schon im vorigen erwähnt, daß heterogene Kolloide existieren können, und daß diese von den bisher bekannten Kolloiden hinsichtlich ihrer Konstitution einigermaßen abweichen. Im nachfolgenden soll nun ausführlicher auf dieselben eingegangen werden.

Die bisherige Herstellungsweise der Peptoide bestand meist darin, daß wir das Albuminoid eines Radikals mit dem Pepsoid desselben Radikals behandelten und so in ein Peptoid umwandelten. Falls die Radikale identisch waren, wurden diese Systeme homogene Peptoide benannt. Solche Peptoide sind z. B. das albuminoide Eisenhydroxyd peptisiert mit Eisenchlorid; das albuminoide Thoriumhydroxyd peptisiert z. B. mit Thoriumnitrat.

Der Theorie gemäß können aber nicht nur diese Peptoide unter den vier gegebenen Körpern existieren, sondern noch zwei: Eisenhydroxyd mit Thoriumnitrat und Thoriumhydroxyd mit Eisenchlorid peptisiert. Das heißt:



Der Theorie gemäß kann also aus einem Albuminoid und einem Pepsoid nur ein Peptoid gebildet werden. Wenn indessen zwei Albuminoide und zwei Pepsoide zur Anwendung kommen, sind schon vier Peptoide möglich. Untersuchen wir jetzt die möglichen Fälle bei der Kombination von drei Albuminoiden und ebensoviel Pepsoiden:

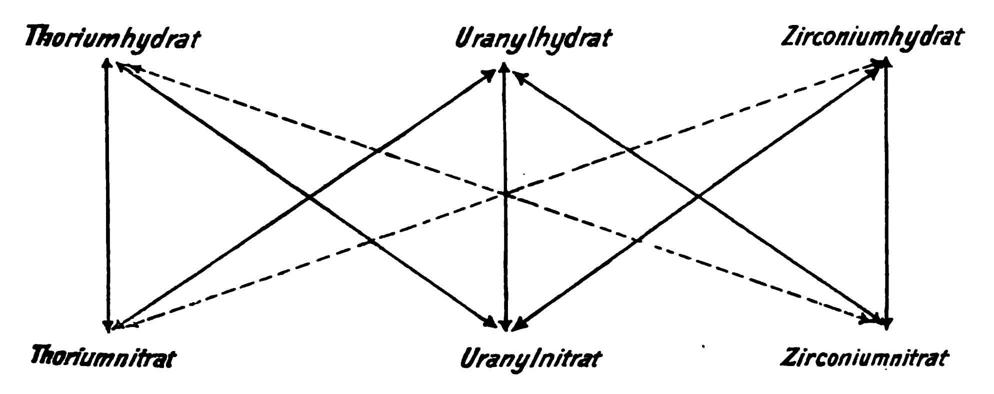
Albuminoide: A B C   A B C   A B C

Pepsoide: A'B'C'   B'A'A'   C'C'B'

homogene   heterogene

Peptoide.

Drei Albuminoide und ebensoviel „entsprechende“ Pepsoide können also neun Peptoide ergeben, deren drei homogen und sechs heterogen sind. Daß die Praxis die Theorie unterstützt, kann durch das hier gegebene Schema bewiesen werden, unter dessen Gliedern sich nur eins befindet, welches bisher noch nicht herzustellen war:



Die vertikalen Pfeile bezeichnen die homogenen, die schrägen die heterogenen Peptoide.

Sehen wir nun im allgemeinen wieviele Peptoide eine gewisse Zahl Albuminoide und Pepsoide bilden können.

Bezeichnen wir die Zahl der anwesenden Albuminoide mit dem Buchstaben a, die der Pepsoide mit p und die der herstellbaren Peptoide mit t, so ist

$$t = ap,$$

oder wenn, wie in unserem Falle,

$$a = p \text{ ist}$$
$$t = a^2.$$

Wenn nun die Pepsoide Homologe der Albuminoide sind, und die möglichen homogenen Peptoide mit t_o, die heterogenen mit t_c bezeichnet werden, so ist

$$t_o + t_c = ap = a^2.$$

Im günstigsten Falle ($a = p$), indem nur so viele homogene Peptoide hergestellt werden können, als Albuminoide anwesend sind, folgt, daß

$$t_o = a;$$

ist das Albuminoid in größerer oder kleinerer Zahl vorhanden als das Pepsoid, so ist

$$\text{falls } p > a$$
$$t_o = a$$
$$\text{falls } p < a$$
$$t_o = p.$$

Dem Vorigen zufolge ist die Zahl der herstellbaren heterogenen Peptoide:

$$c = ap - a \text{ resp.}$$
$$c = a^2 - a.$$

All' diese Beziehungen gelten auch für die organischen Peptoide (Peptone).

16. Die homologen Peptoide.

Es ist schon aus älteren Experimenten bekannt, daß dasselbe Albuminoid oft durch Pepsoide mit abweichenden Säureradikalen, aber mit demselben Metallradikal peptisierbar ist. Meistens ließ man diese Verschiedenheit der peptisierenden Materie außer acht und schrieb ihr überhaupt keine Rolle zu.

Meine Untersuchungen, besonders die auf die heterogenen Peptoide bezüglichen, zeigen nun, daß auch jene Verschiedenheit eine wichtige Rolle bei der Konstitution der Kolloide spielt.

So befördern einige Säureradikale in sehr vorteilhafter Weise die Bildung der Peptoide, während andere mit demselben Metalle verbunden vielleicht gänzlich wirkungslos bleiben. Es

ist daher notwendig, daß wir uns auch mit jenen Fällen befassen, in denen zwei oder mehrere Peptoide identisch und nur bezüglich der Säureradikale der Pepsoide verschieden sind. Ich nenne diese Peptoide homologe Peptoide.

Diese homologen Peptoide können natürlich sowohl unter den homogenen wie auch unter den heterogenen Peptoiden vorkommen. Demzufolge unterscheiden wir homolog-homogene Peptoide (z. B. Thoriumhydrat-Thoriumnitrat, Thoriumhydrat-Thoriumchlorid usw.) und homolog-heterogene Peptoide (z. B. Thoriumhydrat-Uranylnitrat, Thoriumhydrat-Uranylchlorid, Thoriumhydrat-Uranylbromid usw.).

17. Isologe Peptoide.

Der peptisierende Stoff, welcher nur in relativ kleiner Quantität im Peptoid vertreten ist, beeinflußt also schon in dem Falle, daß sein Säureradikal verschieden ist, das Albuminoid in verschiedener Weise. Es ist demnach leicht vorauszusehen, daß eine andere Verbindung desselben Metalles als Albuminoid, ein Peptoid von ganz anderen Eigenschaften hervorbringen wird, selbst wenn wir als Pepsoid denselben Stoff anwenden.

Die Eigenschaften des mit Thoriumnitrat peptisierten Thoriumsulfides weichen bedeutend von denen des mit demselben Stoffe peptisierten Thoriumhydroxydes ab.

Solche immerhin einigermaßen analog zusammengesetzte Peptoide nenne ich in diesem Falle isolog-homogene Peptoide; natürlich sind aber auch isolog-heterogene Peptoide herzustellen.

18. Isomerie-Fälle.

Dem Vorstehenden gemäß sind theoretisch zwei „isomere" Formen jedes heterogenen Kolloides möglich.*)

Bei der einen Form sei das Metallradikal des die Rolle des Albuminoides spielenden Körpers z. B. **A**, das Metallradikal des peptisierenden Stoffes **B**. Bei der anderen Form kann dann **B** das Metallradikal des Albuminoides, **A** das des Pepsoides sein. Von Isomerie kann dann gesprochen werden; vorausge-

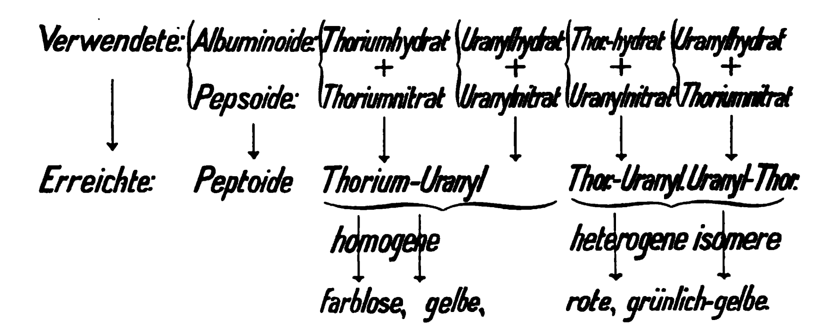
*) Siehe S. 27.

setzt, daß die negativen Radikale dieselben bleiben. (Z. B. in Fig. von Seite 27 die schrägen sich kreuzenden Linien bezeichnen solche heterogene Kolloide, welche untereinander isomer sind.)

Es gelang mir öfters, die zwei theoretisch existierenden Isomere auch auf experimentellem Wege herzustellen. Diese Stoffe sind in gewissen Beziehungen verwandte Körper, welche aber immer bedeutende Unterschiede aufweisen.

Bei dem später zu besprechenden Beispiele ist der Unterschied selbst in der Farbe sichtbar.

Wenn wir auch die homogenen Peptoide berücksichtigen, so können wir beim Thorium- und Uranylhydrat sowie den Nitraten derselben Metalle folgende Fälle feststellen:



Die Herstellungsweise der hier angeführten homogenen Peptoide wurde teilweise schon angegeben; die der heterogenen, welche experimentell leicht zu gewinnen sind, führe ich nachfolgend an.

19. Herstellung des Uranylhydrat-Thorium(nitrat)-Peptoides.*)

Die Herstellung geschieht ebenso wie die Zubereitung des homogenen Uranyl-Peptoides, natürlich mit dem Unterschied, daß das Pepsoid diesmal eine Thoriumverbindung und das Albuminoid ein reines Uranylsalz ist.

*) Journ. de chim. phys. 1907, p. 636.

Die Vorsichtsmaßregel, daß neue Portionen des Uranylhydrates vor Peptisierung der vorigen nicht hinzugegeben werden dürfen, muß hier in gesteigertem Maße beobachtet werden. Die Reaktion vollzieht sich anfangs auch in der Kälte, später kann sie aber durch Erwärmen vorteilhaft beschleunigt werden. Die Flüssigkeit läßt sich übrigens ohne Zersetzung zum Sieden bringen. Die schließlich gewonnene Flüssigkeit ist schwach grünlich-gelb.

20. Zubereitung des Thoriumhydrat-Uranyl(nitrat)-Peptoides.*)

Die Herstellung dieses Peptoides geschieht — wie schon an anderem Orte beschrieben wurde — ebenso wie die seines oben besprochenen Isomeren, doch muß hier auf die portionsweise durchzuführende Hinzumischung des Thoriumhydrat-Albuminoides noch strenger acht gegeben werden. Zuletzt bekommt man eine purpurrote Flüssigkeit, welche, falls die Lösung unzersetzt und richtig zubereitet ist, weder die Reaktion des Thoriums, noch die des Urans ergibt.

Die Zusammensetzung dieses Stoffes ist eine ziemlich konstante, doch bei weitem nicht in dem Maße, wie wir es bei gewöhnlichen chemischen Verbindungen zu finden pflegen. Wir können mit derselben Quantität eines Uranylsalzes mehr oder weniger Thoriumhydroxyd peptisieren, ohne daß wir im ersten oder zweiten Falle die Reaktionen des Thoriums oder des Uranyls bekämen. Der eingetrocknete Stoff ist in bezug auf Thorium annähernd dann gesättigt, wenn auf 4 Proz. Uran ungefähr 74 Proz. Thorium entfallen. Der durch Säure- oder Elektrolytzusatz zersetzte Stoff ergibt natürlich die Reaktionen beider Metalle.

Daß sich solche Erscheinungen ev. auch in der Natur abspielen können, scheint durch den Umstand bewiesen zu sein, daß das unter dem Namen „Thorianit" benannte Mineral in einer in denselben Verhältnissen schwankenden Zusammensetzung zu finden ist. Dagegen entspricht die Zusammensetzung des Minerales „Uraninit" der des Uranylhydrat-Thorium-Peptoides. Die bei beiden Mineralien feststellbare Gegenwart großer Quan-

*) Journal de chimie physique 1907, S. 636 ff.

titäten anderer Metalle kann gut dadurch erklärt werden, daß das Uranium und Thorium nicht nur aufeinander, sondern auch auf fast alle anderen Stoffe die gleiche Wirkung ausüben.

21. Nochmals die Unmöglichkeit von Neutralisations-Erscheinungen.

Schon oben wurde zu beweisen versucht, daß die behandelten Phänomene keine Neutralisationsresultate sind. Die bisher gegebenen Beweise stützten sich indessen eher auf Ueberlegungen als auf experimentelle Tatsachen.

Der experimentelle Beweis erscheint aber, da die Frage in unserem Falle eine prinzipielle ist, als besonders wichtig.

Zur Ausführung des Experimentes schienen die heterogenen Peptoide aus einem später anzuführenden Grunde geeigneter als die homogenen. Mit dem Uranylhydrat-Thorium-Peptoid wäre aber das Experiment schwerlich auszuführen gewesen, einerseits weil dessen Farbe von derjenigen der Lösung gewöhnlicher Uranylverbindungen nicht genügend abweicht, andererseits weil wir es hier eigentlich mit zwei sauren Körpern zu tun haben, da sowohl das Uranylhydrat wie auch das Thoriumnitrat sauer reagieren, und also Neutralisationserscheinungen schon im voraus ausgeschlossen erscheinen.

Bequemer und dabei entscheidender konnte das Experiment mit dem Thorium-Uranylpeptoid durchgeführt werden. Der eine Stoff — das Thoriumhydrat — ist neutral, der andere — das Uranylnitrat — sauer. Nach Beendigung der Reaktion blieb aber die Lösung — wie wir es bei homogenen Kolloiden schon beobachteten — auch hier stark sauer. Da aber diese Erscheinung keine Aufklärung darüber bringen kann, ob dies nicht das Resultat einer späteren Zersetzung, resp. einer sich nach der Reaktion abspielenden Dissoziation ist, erschien als alleiniger entscheidender Beweis die Entscheidung der Frage, *ob das mit Ammoniak gesättigte Uranylnitrat auch zur Ausübung der Peptisierungswirkung fähig ist.*

Das Experiment wurde also in diesem Sinne ausgeführt, und zwar mit positivem Ergebnis. Das Peptoid entstand zwar ein wenig schwerer, wurde aber doch erzielt, was außer der

sehr charakteristischen roten Farbe auch durch eine im folgenden zu besprechende Reaktion des Peptoides bewiesen wurde. Da aber die Ammoniumsalze (überhaupt die Elektrolyte) in den Peptoiden einen Niederschlag erzeugen, entsteht hier keine „Lösung", sondern sogleich ein Stoff in koaguliertem Zustande.

Dem Angeführten zufolge können wir also bei den Peptisierungserscheinungen die Möglichkeit von Neutralisationsphänomenen als ausgeschlossen betrachten.

22. Andere heterogene Peptoide.

Es gelang mir, außer den bereits als Beispiele angeführten heterogenen Kolloiden, noch eine ganze Reihe heterogener Peptoide herzustellen. Besonders die seltenen Erdmetalle besitzen große Neigung zur Bildung solcher Produkte, namentlich in Verbindung mit dem Thorium und Uranium. Die in der Natur vorkommenden, diese Erdmetalle in sehr variabler Quantität enthaltenden Mineralien sind höchstwahrscheinlich auch solche Produkte.

Unter den untersuchten Körpern ist das Zirkon-Uranyl-Peptoid besonders interessant; es wird nicht durchsichtig, sondern bleibt dauernd opalisierend. Das Thorium-Eisenpeptoid ist ebenfalls leicht zu gewinnen, wie auch das Yttrium-Thorium-Peptoid; das Blei-Thorium-Peptoid zeigt die interessante Erscheinung, daß als ein Reaktionsprodukt Bleinitrat gebildet wird, welches aus der Lösung auskristallisiert, bis die sirupdichte Flüssigkeit zuletzt rein zurückbleibt. Diese trocknet über Phosphorpentoxyd zu kleinen lackartigen Platten ein, welche in Alkohol wie auch in Wasser gut löslich sind, im Gegensatze zum Thorium-Uranyl-Peptoid, dessen rubinrote, perlenartige Stückchen, einmal eingetrocknet, sich in neutralen Lösungsmitteln nicht mehr auflösen.

Die wäßrigen Lösungen der heterogenen Peptoide können übrigens meist mit Alkohol in beliebigem Verhältnisse gemischt werden, Zersetzung tritt selbst nach längerer Zeit nicht ein.

Mittels Dialyse können sie aber in mehrere Teile getrennt werden.

23. Uebergang zu physiologischen Stoffen.

Nachdem ein Teil unseres Zieles, nämlich die Darstellung einer den physiologischen Stoffen entsprechenden anorganischen Stoffreihe, gelungen zu sein scheint, und nachdem die Entstehungsweise der heterogenen Peptoide den Weg bezeichnete, auf dem wir, um auch die organischen Stoffe untersuchen zu können, fortfahren müssen, sind wir imstande, jetzt auf unser eigentliches Ziel loszuarbeiten, d. h. Peptoide aus teils organischen, teils anorganischen Radikalen hervorzubringen.

Es folgt aus der Natur der Sache, daß diese Peptoide nur heterogen sein können, wie auch, daß jeder dieser Stoffe (die aber nicht notwendigerweise einheitlich sein müssen) *zwei Isomere besitzen kann.*

Bei dem einen spielt der organische Stoff die Rolle des Albuminoides, bei dem anderen wird derselbe Stoff als Pepsoid dieses Albuminoides dienen. Da aber bei physiologischen Albuminoiden die Verwandtschaft des entsprechenden Pepsoides nicht so leicht feststellbar ist wie bei anorganischen Körpern, werden die erzielten Produkte auch ein in kleinerem oder größerem Maße abweichendes Verhalten zeigen, und zwar dem Verhalten des zum Versuch ausgewählten Stoffes entsprechend.

24. Organo-organisch heterogene Peptoide.

Die rein organischen Peptoide können natürlicherweise auch homogen oder heterogen sein, entsprechend dem Verhältnisse, in welchem Pepsoid und Albuminoid zueinander stehen. Die Feststellung dieses Verhältnisses ist aber der Natur der Sache entsprechend nicht so leicht, wie bei anorganischen Körpern.

25. Organo-anorganisch heterogene Peptoide. *)

Es wurde nun die Darstellung dieser Körper mittels reinen Eiweißes versucht, und zwar mit einem solchen, welches immer durch Wärme vorher koaguliert wurde, um dem Verfahren eine den mit anorganischen Stoffen durchgeführten Experimenten möglichst ähnliche Form geben zu können. Dort sprachen wir

*) Journal de chimie physique 1907, nov.

zwar von der „Lösung" des Albuminoides, doch wurde, da diese Lösung im Vergleich zu der eines Elektrolyten nicht homogen ist (nicht so als System!), das System im Anfangszustande der Reaktion als heterogen angenommen. Bei der Verwendung von koaguliertem Eiweiß konnte dies natürlich erst recht geschehen.

Das (bei ca. 100° C) koagulierte Eiweiß wurde in kleine Stückchen zerschnitten und in ein kleines Quantum 0,5prozentige Uranylnitratlösung, welche auf ca. 80° C gehalten wurde, gelegt. Sofort war zu bemerken, daß die Stückchen zusammenschrumpften; indessen dauerte dieser Vorgang nur kurze Zeit. Schon nach einer halben Stunde (unterdessen mußte das verdampfte Wasser teilweise durch Wasser, teilweise durch die nämliche Lösung ersetzt werden) konnte man beobachten, daß das Volumen der Stückchen zunahm. Alsdann wurde das Erwärmen unterbrochen, die Mischung in einen Mörser mit rauhem Boden gebracht und kräftig verrieben. Das Erwärmen wurde sodann bis zum Sieden fortgesetzt.

Nach ca. zwei Stunden wurde eine dichte, schäumende Lösung gewonnen, welche den größten Teil des Eiweißes enthielt und nach dem Filtrieren eine wasserklare, gelbliche Flüssigkeit ergab. Diese läßt sich während sehr langer Zeit unverändert aufbewahren.

Ebenso wird das heterogene Eiweiß-Thorium-Pepton hergestellt, nur kann hier konzentriertere Thoriumlösung verwendet werden, um am Ende des Vorganges eine entsprechend konzentriertere Lösung zu erhalten. Wenn wir das Eiweiß nicht zerkleinern, sondern es in Form eines größeren Stückes in die Lösung bringen, können wir verfolgen, wie es immer durchsichtiger, schließlich völlig glasartig wird und sich nach und nach auflöst. Das Thoriumeiweiß ergibt nach Filtrierung eine gänzlich reine, farblose Lösung. Es ist übrigens empfehlenswert, das Filtrieren noch in heißem Zustande vorzunehmen, da die Lösung bei der Abkühlung sehr zähe wird. Man verwahrt dann die Lösung in kleinen Fläschchen, die mit Paraffin übergossen sind. In dieser mit Thorium zubereiteten Lösung gedeihen und vermehren sich vorzüglich einige Bakterien- und Mucorarten.

Um über die allgemeine Gültigkeit dieser Resultate Gewißheit zu erlangen, wurde auch mit Eiweißstoffen höherer Zusammensetzung experimentiert. Die Erscheinungen waren bei dem zur Probe untersuchten *Keratin* die nämlichen wie bei dem Eiweiß.

Demzufolge kann die Erscheinung als eine allgemein charakteristische betrachtet werden.

26. Anorgano-organisch heterogene Peptoide.

Es schien zuerst, als sei auch die Herstellung dieser Stoffe gelungen, doch können die mit diesen Körpern erreichten Erfolge nicht als positive betrachtet werden, und zwar aus folgenden Gründen: die neutrale Lösung des Pepsins peptisiert nicht, nur die saure. Wenn wir also das Experiment durchführen wollen, müssen wir die Pepsinlösung vorher ansäuern. Wenn wir aber zu der Lösung des Uranylhydrats oder zu der des Thoriumhydrates Säure geben, vermögen diese schon allein zu peptisieren. Der Grund dafür ist der, daß die Säure mit einem entsprechend kleineren Teile des Hydrates zuvor Salz bildet und das entstandene Thorium- oder Uranylsalz dann das übrige Quantum des Hydrates peptisiert. Dies geschieht also auch ohne Gegenwart des Pepsins. Es scheint indessen, als ob die unter gewissen Bedingungen durch Pepsin hergestellten Peptoide andere Eigenschaften besäßen; wenigstens läßt sich beweisen, daß das Pepsin für bestimmte Vorgänge verbraucht wurde.

27. Neue Kriterien der Peptoid-Lösungen. Beweis dreier entsprechender Sätze.

Irgend ein Pepsoid kann nur eine gewisse Quantität eines Albuminoides umändern, umgekehrt wandelt sich das Albuminoid immer nur unter Wirkung einer gewissen Quantität eines Pepsoides vollkommen in Peptoid um. (Erster Satz.)

Diese auf Wechselwirkung beruhende Erscheinung gestattet uns die Feststellung zweier Tatsachen. Erstens können wir mit ihrer Hilfe den in dem Stoffe vorhandenen Ueberschuß des einen oder des anderen Stoffes feststellen; zweitens können wir

entscheiden, ob wir es überhaupt mit Peptoiden zu tun haben oder nicht. Zu dieser Feststellung befähigt uns folgender — weiter unten bewiesener — Satz: *Irgend ein Peptoid kann weder peptisiert werden, noch selbst peptisieren.* (Zweiter Satz.)

Mit anderen Worten: *Das Peptoid kann durch die Wirkung eines Pepsoids nicht beeinflußt werden,* woraus sich die Folgerung ergibt:

In einem Peptoid können weder das Albuminoid noch das Pepsoid auf dem Wege chemischer Reaktionen durch ein anderes Albuminoid bezw. Pepsoid ersetzt werden. (Dritter Satz.)

Dies scheint auch zu beweisen, daß es sich hier um Reaktionen ganz anderer Natur handelt als sie die gewöhnlichen chemischen Reaktionen darstellen.

Dieser zweite und dritte Satz kann folgendermaßen bewiesen werden: Versuchen wir das homogene Thoriumpeptoid mit Uranylnitrat nochmals zu peptisieren. Wenn dies gelänge, müßte sich die farblose Flüssigkeit rot färben. Dies geschieht aber nicht.

Oder versuchen wir das Thoriumhydroxyd mit Albumin-Uranyl zu peptisieren. Dies gelingt auch nicht.

Diese drei Sätze, welche allgemein gültig sind, können nicht in jedem Falle so gut bewiesen werden, wie bei den angeführten Beispielen; wir können aber — bei einiger Sorgfalt — immer geeignete Arten des Beweises auffinden.

28. Ueber die Rolle der in den kolloiden Lösungen enthaltenen Elektrolyten im allgemeinen.

Wir können aus den bisher gegebenen Beispielen ersehen, was für eine Rolle die Elektrolyte bei der Peptisierung spielen. Man kann sich also schwer vorstellen, daß *bei irgend einem Albuminoid-Kolloid* die Grundbedingung für die Existenz des kolloiden Zustandes durch die Anwesenheit eines bestimmten, in unendlich kleiner Quantität vorhandenen fremden Elektrolyten gegeben ist.

Dieser in kleiner Quantität nachweisbare Elektrolyt wird als Verunreinigung, nicht aber als Ursache des kolloiden Zustandes anzusehen sein. Wäre letzteres der Fall, so könnten wir schwerlich erklären, weshalb der in das Medium aufs neue zum Peptisieren eingetragene Elektrolyt so sonderbare Wirkung ausübt, im Gegensatze zu dem im Albuminoid enthaltenen Elektrolyten, welcher kaum derartige Erscheinungen verursachen dürfte, selbst wenn er in größerer Quantität in die Flüssigkeit gebracht würde.

Es ist auch unwahrscheinlich, daß dieses kleine Quantum Elektrolyt partiale Peptisierung verursachen würde; wissen wir doch aus unseren Experimenten, daß zur *Peptisierung immer eine bestimmte Quantität Pepsoid notwendig ist.* Mit einem kleineren Stoffquantum können wir keinen Erfolg erzielen.

Diese Erscheinung, daß nämlich eine gewisse Quantität des Pepsoids zur Erzeugung des Phänomenes notwendig ist, bildet wahrscheinlich die mit den chemischen Reaktionsgesetzen am nächsten verwandte Beziehung aus der Lehre von den Kolloiden.

Der „Sättigungszustand" ist indessen doch nicht so bestimmt, wie bei chemischen Reaktionen, sondern variiert zwischen gewissen, wenn auch nicht zu weiten Grenzen. Mit großer Gewißheit ist die Tatsache feststellbar, daß die Erscheinung keine der Katalyse verwandte ist.

Die Rolle jener unendlich geringen Elektrolytmengen wäre aber nur als eine katalytische zu erklären. Wenn sie also doch irgend eine Rolle spielen, so ist diese jedenfalls nur eine untergeordnete. Es ist aber doch nicht ganz ausgeschlossen, daß sie das Schweben der kolloiden Stoffe in der Flüssigkeit verursachen.

29. Ionen in Peptoiden.

Es wurde schon erwähnt, daß die Albuminoid-Kolloide als solche keinenfalls in dissoziiertem Zustande sich befinden. Andererseits führten wir an, daß der kolloide Zustand unbedingt unter geeigneten Bedingungen von jedem Körper angenommen werden kann. Dies bedeutet weiterhin, daß derjenige Stoff, welcher in kolloidem Zustande existieren kann, auch in anderem, eventuell in dissoziiertem Zustande, vorzukommen vermag, wenn

das Medium hierzu geeignet ist. Zurzeit ist aber ein solches Medium kaum bekannt. Es scheint, daß das in dem tierischen Organismus existierende Medium auch nicht hierzu geeignet ist, wenigstens kommen die Eiweißstoffe in ihnen immer als Körper in kolloidem Zustande vor.

Anders steht die Sache mit den Peptoiden. Hier kommt ein Elektrolyt zu dem Albuminoid hinzu und bewirkt eine Reaktion, deren Resultat die Entstehung eines neuen, bereits elektrolythaltigen Stoffes ist, welcher aber merkwürdigerweise seine kolloiden Eigenschaften nicht einbüßt. Innerhalb des Albuminoides ist dagegen unterdessen eine starke Veränderung vor sich gegangen. Dies kann kaum besser bewiesen werden, als mit der aus der Physiologie genügend bekannten Tatsache, daß die Pepsoide (resp. in unserem Falle Pepsin und Salzsäure) die Eiweißstoffe ihres eigenartigen Charakters berauben; das, in den Magen gebrachte, wohl charakterisierte Eiweiß kann im Blute mittels der sonst so empfindlichen Präzipitinreaktion nicht nachgewiesen werden.

Hieraus ist schon zu ersehen, daß, wenn wir auch das Peptisieren nicht zu den gewöhnlichen chemischen Reaktionen rechnen, doch die Ionen eine charakteristische Wirkung auf die Albuminoide ausüben müssen. Das die Anionen des Pepsoides an der Erscheinung teilnehmen, kann am besten dadurch bewiesen werden, daß bei Gegenwart gewisser Anionen die Reaktion ganz ausbleibt, bei anderen Anionen schwer, bei wieder anderen schnell abläuft.

Weitere Experimente beweisen außerdem, daß die Anionen in der Konstitution des Peptoides eine Rolle spielen. So ist das mit Uranylchlorid, -bromid und -jodid peptisierte Thoriumhydroxyd anders gefärbt, als das z. B. mit dem Uranylnitrat peptisierte Hydrat. Diese Erscheinung ist ohne die Annahme eines Einflusses der Anionen kaum vorstellbar.

Versucht man andererseits z. B. bei dem mit Uranylchlorid peptisierten Thoriumhydroxyd mittels verdünnter Silberlösung Chlor nachzuweisen, so beobachtet man in den ersten Sekunden kaum eine Veränderung. Erst später tritt eine schwache Trübung auf. Wenn die Anionen für die Konstitution des Stoffes nicht

maßgebend wären, müßten sie in der Flüssigkeit frei existieren, und alsdann müßte die Reaktion sofort eintreten.

Das Peptoid besitzt außerdem ziemlich gutes Leitungsvermögen und kann auch zumeist dialysiert werden.

Es wäre aber ein Irrtum, zu glauben, daß der ionisierte Zustand einfach durch die in das Peptoid gebrachten Ionen bestimmt würde. Unter anderen bemerkt auch Russenberger *), daß das Leitungsvermögen eines mit einem Elektrolyten gemischten Kolloides in einem bestimmten Falle größer war, als selbst das anfängliche Leitungsvermögen des Elektrolyten, welches so eingestellt wurde, daß es gleich dem des Kolloids war.

Wir erwähnten schon früher, daß das Albuminoid (welches also keine Ionen enthält) schwach getrübt ist, resp. eine wenig durchsichtige Lösung gibt. Im Gegensatz hierzu ist die Peptoidlösung (welche immer Ionen enthält) zumeist klar und der Lösung der Elektrolyte ähnlich.

Führen wir jetzt in diesem Zusammenhange folgendes Experiment aus: Wir bestimmen den Extinktions-Koeffizienten und das elektrische Leitungsvermögen des albuminoiden Thoriumhydrats. Den ersteren werden wir sehr groß finden, das andere dagegen sehr klein. Peptisieren wir jetzt nach und nach die Lösung und wiederholen wir sukzessiv die zwei genannten Messungen; wir werden beobachten, daß mit dem Zuwachs der Ionenzahl die Extinktion immer mehr abnimmt. Wenn wir die Ergebnisse dieses Experimentes mathematisch formulieren, werden wir feststellen können, daß der Extinktions-Koeffizient dann klein wird, wenn das Leitungsvermögen relativ groß geworden ist. Dies bedeutet anders ausgedrückt, daß die Ionen als solche immer durchsichtig sind, resp. daß in einem gegebenen Fall die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit der Zahl der in ihr enthaltenen Ionen direkt, der Quantität der nichtpeptisierten Albuminoidteilchen umgekehrt proportional ist.

*) Thèse de doctorat, Paris, 1907.

30. Zusammenfassung

Die Untersuchungen, mittels deren wir die gegebenen Beziehungen abzuleiten versuchten, umfaßten nicht alle Kolloide; sie behandelten vielmehr nur einige Eigenschaften einer ihrer Hauptgruppen. Ob die auf diesem Wege erreichten Resultate allgemeine Geltung besitzen oder nicht, muß durch weitere Forschungen festgestellt werden.

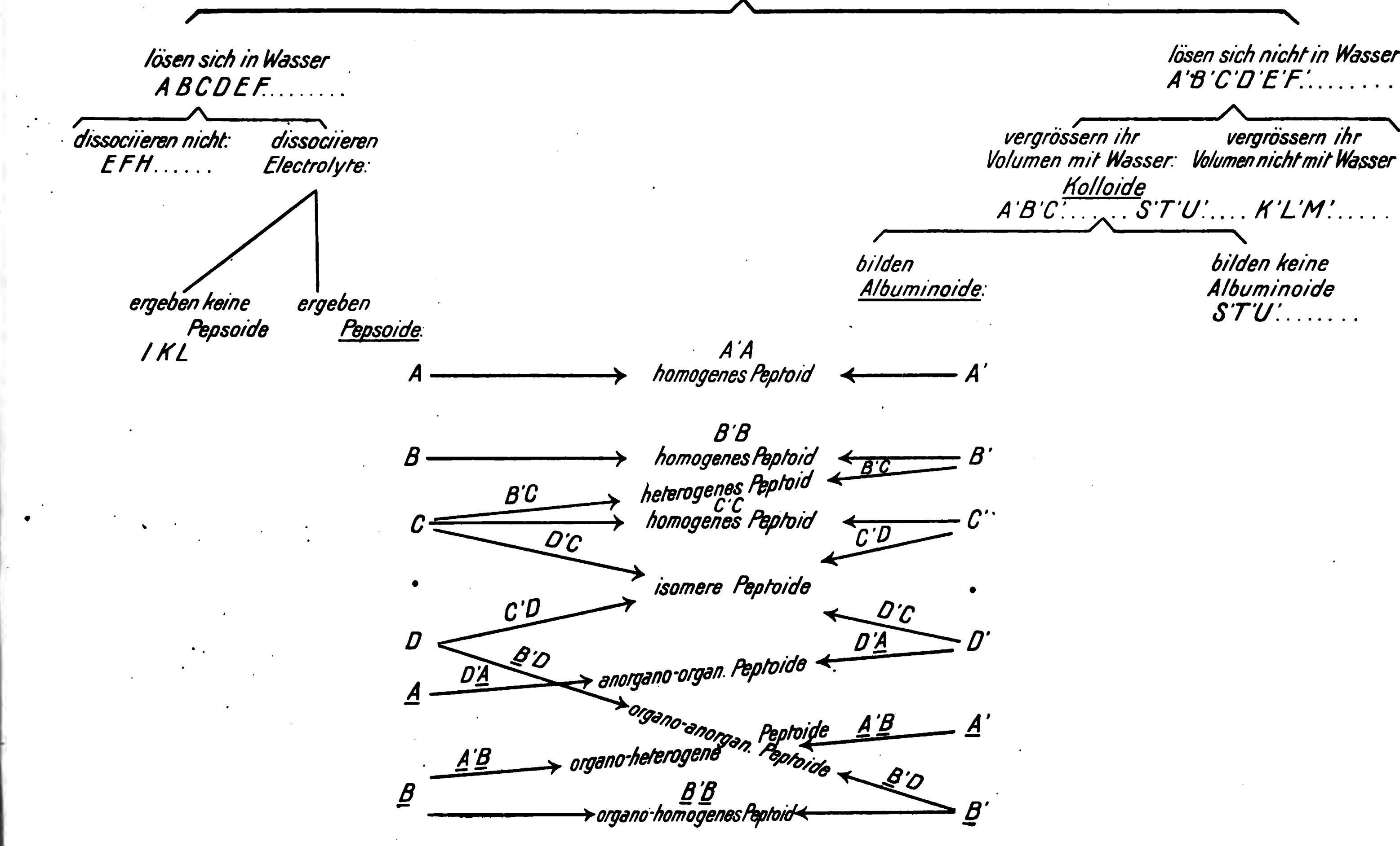
Als bewiesen kann aber betrachtet werden:

1. daß sowohl die organische, wie auch die anorganische Welt Körper eiweißartiger Eigenschaften besitzt, daß jedoch nicht jeder organische oder anorganische Körper in demselben Medium in einen solchen Zustand gebracht werden kann;

2. daß sich diese eiweißartigen Körper sowohl in der organischen wie auch in der anorganischen Welt oder innerhalb des Rahmens der beiden mit Ueberschreitung der gemeinschaftlichen Grenze zu einem oder mehreren komplexen Körpern vereinigen können;

3. daß diese letzteren Erscheinungen weder gewöhnliche chemische Reaktionen, noch katalytische Erscheinungen sind, sondern von beiden wesentlich abweichen.

Um eine leichtere Uebersicht zu ermöglichen, sei auf die umstehende *von unserem Standpunkte aus betrachtete* systematische Einteilung der zellenlosen materiellen Welt verwiesen.


Materielle Körper
anorganische A B C D
organische A B C D
lösen sich in Wasser
A B C D E F........
dissociieren nicht:
E F H......
dissociieren
Electrolyte:
ergeben keine Pepsoide
I K L
ergeben Pepsoide:
lösen sich nicht in Wasser
A'B'C'D'E'F'........
vergrössern ihr Volumen mit Wasser:
Kolloide
A'B'C'...... S'T'U'....
vergrössern ihr Volumen nicht mit Wasser
K'L'M'.....
bilden Albuminoide:
bilden keine Albuminoide
S'T'U'.......
A
A'A
homogenes Peptoid
A'
B
B'B
homogenes Peptoid
B'
B'C
B'C
heterogenes Peptoid
C
C'C
homogenes Peptoid
C'
D'C
C'D
isomere Peptoide
C'D
D'C
D
D'
B'D
D'A
D'A
A
anorgano-organ. Peptoide
organo-anorgan. Peptoide
A'B
A'
A'B
organo-heterogene Peptoide
B'D
B
B'B
organo-homogenes Peptoid
B'





Gaylord Bros.
Makers
Syracuse, N. Y.
PAT. JAN. 21, 1908
F525 Szilard, B. 40431
S99 Beiträge zur allge-
1908 meinen Kolloidchemie
NAME
DATE DUE
40431